V.A. KIREEV

COURS DE CHIMIE PHYSIQUE

V. KIRÉEV

COURS DE CHIMIE PHYSIQUE

Table des matières

---

* Les paragraphes qui peuvent être omis sans que cela nuise à la compréhension du texte suivant, sont marqués d'un astérisque.

CHAPITRE III. LES GAZ

CHAPITRE IV. LES CRISTAUX ET LES CORPS SOLIDES AMORPHES

CHAPITRE V. LES LIQUIDES

CHAPITRE VI. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE VII. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE VIII. ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET ÉQUILIBRES DE PHASE

CHAPITRE IX. **LES SOLUTIONS.**

CHAPITRE XII. LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

CHAPITRE XIII. LES PROCESSUS D'ÉLECTRODES ET LES FORCES ÉLECTROMOTRICES

INTRODUCTION

§ 1. Naissance de la chimie physique. Mikhaïl Lomonossov. La naissance de la chimie physique remonte au milieu du XVIIIe siècle, époque où les connaissances accumulées dans le domaine de la physique et celui de la chimie constituèrent une base sur laquelle la chimie physique pouvait s'édifier en qualité de discipline scientifique autonome et assurer son développement ultérieur. Le premier cours de chimie physique est l'œuvre du grand savant russe Mikhaïl Lomonossov (1711-1765).

La définition de la chimie comme *science des qualités et des modifications des corps* que l'on doit à Lomonossov (1741) est foncièrement différente de celle en vigueur en son temps, qui tenait la chimie pour la science des propriétés des corps. Ici, comme lors de l'examen d'autres questions, Lomonossov soulignait l'importance des modifications de la matière, c'est-à-dire du mouvement.

De plus, en examinant le mouvement, il dit qu'*aucun mouvement ne pouvait se produire dans la nature sans matière.*

L'immense mérite de Lomonossov a été de fonder quantitativement la loi fondamentale des transformations chimiques, la loi de la conservation de la masse des corps. Le savant songeait à une définition générale du principe de la conservation de la matière et du mouvement qui a reçu par la suite une confirmation générale et fut reconnu comme loi universelle de la nature. Lomonossov énonça cette loi en 1748 dans une lettre à L. Euler et la rendit publique en 1756. « *Dans la nature tous les changements se font de telle sorte que ce qu'on enlève à un corps, on l'ajoute à un autre.* Ainsi quand une certaine quantité de matière manque en un endroit, elle se retrouve en un autre. Cette loi universelle de la nature s'étend aussi aux lois du mouvement lui-même : si un corps meut par sa force un autre corps, il perd autant de cette dernière qu'il en communique à celui qui reçoit de lui le mouvement. »

Lorsqu'il parle de la conservation et de l'indestructibilité de la matière, du mouvement et de la force, Lomonossov sous-entend « tous les changements qui se font dans la nature... » La généralité de cette conclusion n'est pas diminuée par le fait qu'à l'époque, on connaissait moins de formes d'énergie que de nos jours ; en effet les autres formes d'énergie découvertes par la suite satisfont à cette loi.

Les conceptions matérialistes de Lomonossov ont marqué son œuvre : le savant partit de représentations atomistiques, mais au lieu d'adopter l'ancienne notion d'atome, particule la plus petite et limite de la divisibilité de la substance, il attribua le premier une signification chimique à l'atome, c'est-à-dire qu'il considéra l'atome comme une particule douée de propriétés chimiques déterminées.

Lomonossov approfondit ces conceptions, introduisit la notion de molécule, en marquant une nette différence entre molécules et atomes (il les appelait respectivement corpuscules et éléments).

Les conceptions atomistiques de Lomonossov l'amenèrent à prévoir la *nature cinétique de la chaleur*. A cette époque on s'en tenait à l'hypothèse idéaliste de l'existence d'une substance calorifique spéciale : le phlogistique. Dans sa thèse *Réflexions sur la nature de la chaleur et du froid*, Lomonossov montra que la chaleur se répandait grâce aux mouvements de rotation des particules.

Ceci permit à Lomonossov de démontrer l'existence nécessaire d'un « degré maximum et dernier du froid » (c'est-à-dire d'une basse température limite que nous appelons maintenant zéro absolu) qui correspondrait à la cessation de la rotation des particules, ainsi que l'impossibilité du passage spontané de la chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud, ce qui est l'une des façons d'énoncer le second principe de la thermodynamique.

Lomonossov a également étudié la nature de l'état gazeux. Là aussi, ses conceptions atomistiques l'ont conduit à des résultats très importants. L'image qu'il donnait de la disposition désordonnée des atomes dans l'air, est très proche de celle qu'on trouve en physique contemporaine. En étudiant les propriétés de l'air, il remarqua aussi que la loi de Boyle n'était plus suivie par l'air pour des pressions élevées.

Lomonossov cherchait toujours à appliquer une méthode d'étude quantitative ; « la mesure, le poids et la proportion », ainsi caractérisait-il ses expériences. Ayant employé pour la première fois la balance en laboratoire de chimie, il a fait un large usage de la pesée.

Parmi ses travaux importants dans le domaine de la chimie physique il faut signaler encore son étude des solutions. Lomonossov étudia le dégagement et l'absorption de chaleur lors du processus de dissolution, la solubilité et ses variations en fonction de la température, la cristallisation et d'autres phénomènes. Il établit le premier que l'augmentation de la concentration d'une solution entraînait une baisse de son point de congélation.

§ 2. Evolution de la chimie physique. La fin du XVIII[e] siècle apporte une série de résultats de la plus haute importance pour le développement de la chimie physique. Lavoisier et Laplace (1780)

se consacrent à l'étude expérimentale des capacités calorifiques et des effets thermiques des réactions. En 1789 on réalise la décomposition électrolytique de l'eau. Suivent de près les découvertes célèbres de Galvani (1789) et de Volta (1800). Berthollet publie, en 1801, les résultats de son étude de l'affinité chimique, introduit la notion d'équilibre chimique et établit, sous une forme qualitative, l'importance de la concentration des corps réagissants.

Dans la première moitié du XIXe siècle, les conceptions atomistiques deviennent très répandues en chimie, en particulier grâce aux travaux de Dalton, Gay-Lussac et Avogadro. Dans le même temps, Davy, Faraday, Berzelius et d'autres savants qui étudient les processus d'électrolyse expliquent le rôle des forces électriques dans la formation des combinaisons chimiques. Plus tard, en 1830, Faraday découvrait la loi quantitative de l'électrolyse.

Le développement de la thermochimie date de la même époque. L'un de ses fondateurs fut G. Hess (1802-1850), professeur à l'Institut des Mines de Pétersbourg. Au terme des études expérimentales approfondies, il énonça, en 1840, la loi fondamentale de la thermochimie (qui depuis porte son nom), qu'on peut considérer comme une manifestation du premier principe de la thermodynamique, découvert ultérieurement, lors des processus chimiques.

Les travaux d'Alexandre Boutlérov (1828-1886) ont eu une influence énorme sur la formation des idées justes de la nature de la valence et de la structure chimique des substances. Il est le fondateur de la *théorie de la structure chimique* (1861) qui est la base de la chimie organique contemporaine. Cette théorie permet d'évaluer les influences mutuelles des atomes dans une molécule, y compris de ceux qui ne sont pas liés directement mais par l'intermédiaire d'autres atomes.

L'œuvre de Dmitri Mendéléev (1834-1907), et tout d'abord sa découverte, en 1869, de la célèbre *loi périodique* qui illustra l'unité de nature des différents éléments chimiques, fut d'une importance capitale pour le développement de la chimie physique et de la chimie en général. Cette loi a permis, en se servant des données expérimentales sur les propriétés de certains éléments et leurs combinaisons, de prévoir ces propriétés pour d'autres éléments, ainsi que pour leurs combinaisons. Tous les éléments découverts par la suite ont trouvé leur place dans le système périodique, sans que celui-ci subisse quelque modification de principe que ce soit.

La loi périodique a établi la variation régulière des propriétés des éléments avec la croissance de leur masse atomique et a marqué la fin du règne de la méthode d'étude purement empirique des propriétés chimiques des éléments ou de leurs combinaisons.

Elle montre que la caractéristique qualitative de chaque élément chimique dépend de la valeur quantitative de sa masse atomique.

La croissance de la masse atomique entraîne une modification qualitative: le passage d'un élément à un autre. Ce passage ne se fait pas progressivement mais par saut. Mendéléev l'a souligné à maintes reprises. Ce fait témoigne du caractère dialectique de la dépendance des propriétés des éléments de leurs masses atomiques.

Mendéléev a étudié avec une attention extrême les solutions. Il montra que le processus de dissolution n'était pas un phénomène purement physique, que des interactions chimiques pouvaient y jouer un grand rôle et que les deux aspects du phénomène étaient indissolublement liés.

Dans la seconde moitié du XIXe siècle furent élaborés les principes de l'étude de la vitesse des réactions chimiques, la *cinétique chimique*, et des équilibres des systèmes chimiques. Guldberg et Waage découvrirent, en 1867, la loi qui exprime quantitativement la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration des corps réagissants, et la relation qui existe à l'équilibre entre des concentrations des corps réagissant les uns sur les autres: la *loi d'action de masse*.

Par la suite, l'étude systématique des vitesses des réactions chimiques fit progresser la cinétique chimique.

Van't Hoff parvint à exprimer en langage mathématique les règles de la cinétique.

On ne saurait surestimer l'importance des travaux de W. Gibbs (1873-1878) et de Le Chatelier pour la *théorie thermodynamique des équilibres*, en particulier des équilibres des réactions chimiques (homogènes et hétérogènes). Le Chatelier découvrit, en 1885, le principe général du déplacement de l'équilibre lors d'un changement des conditions extérieures. La théorie thermodynamique des équilibres chimiques a été développée par Van't Hoff, qui élabora aussi la théorie quantitative des solutions diluées (1886).

L'étude des particularités des propriétés des solutions d'électrolytes a reçu une base théorique grâce à la *théorie de la dissociation électrolytique* de S. Arrhenius (1887).

La *théorie atomique et moléculaire* a été universellement reconnue dans la seconde moitié du XIXe siècle. La conception selon laquelle l'indivisibilité de l'atome constituait le principe fondamental de cette théorie était quasi générale.

A la limite du XIXe et du XXe siècle une série de découvertes concernant la constitution de la matière et ayant une importance capitale révéla le caractère complexe de la structure de l'atome. Citons la découverte de l'électron par Perrin (1895) et Thomson (1897), le développement par Maxwell de la théorie électromagnétique de la lumière, la découverte par Max Planck, en 1900, de la nature quantique de la lumière. En 1899, P. Lébédev avait expérimentalement démontré l'existence d'une pression lumineuse et

effectué l'étude quantitative de celle-ci. Le phénomène de la radioactivité, découvert et étudié à partir de 1898 par Pierre Curie et Marie Sklodowska-Curie, prouva en particulier que les atomes d'un élément pouvaient se transformer en atomes d'un autre élément.

Ainsi, au début du XXe siècle, les buts fondamentaux de la chimie physique étaient définis. Elle était la science étudiant la constitution de la matière et ses propriétés dans différents états d'agrégation, la thermodynamique chimique (y compris la thermochimie et les équilibres), les solutions, dont les solutions colloïdales, la cinétique des réactions et l'électrochimie.

Au XXe siècle les progrès de la chimie physique ont été encore plus rapides. Les causes principales en sont les suivantes:

1) l'utilisation de l'acquis du XIXe siècle au profit des résultats ultérieurs;

2) le recours aux découvertes et aux théories physiques nouvelles, en particulier à la théorie des quanta, à la mécanique statistique, à la théorie de la structure de l'atome, à la mécanique quantique, etc.;

3) le perfectionnement des méthodes expérimentales et, en particulier, des méthodes d'étude des différents spectres, des méthodes pour obtenir un vide poussé, de fortes pressions, de basses températures, de très hautes températures; l'application de l'électronique, de la radiotechnique, de l'automatisme, des machines à calculer et, de nos jours, l'application des transmutations nucléaires (méthode des atomes marqués, excitation des réactions chimiques par des rayonnements radioactifs, etc.); l'utilisation de nouveaux matériaux (semi-conducteurs, polymères) en laboratoire;

4) l'application des méthodes d'étude physico-chimiques dans les branches connexes de la science et de la technique, ce qui a, d'une part, abouti à une liaison plus étroite entre la chimie physique et l'industrie et, d'autre part, a stimulé le développement de plusieurs parties de cette science.

L'étude de la *constitution de la matière*, et, en particulier, celle de la structure des atomes et des molécules, fit des progrès rapides. Le premier résultat important dans ce domaine fut la théorie nucléaire de l'atome, proposée par Rutherford (1911), qui fut développée dans la première théorie quantitative de l'atome d'hydrogène de Bohr (1913).

L'examen des spectres permit de déterminer, sur la base du système périodique de Mendéléev, la structure des couches électroniques des atomes des différents éléments, tout en explicitant le fondement physique de la loi périodique elle-même.

L'étude des processus radioactifs a abouti à la découverte du phénomène d'isotopie par Soddy (1909). Aston montra en 1920 que les éléments non radioactifs avaient eux aussi des isotopes.

La première réalisation expérimentale d'une réaction nucléai-

re (Rutherford, 1919) a ouvert la voie à une nouvelle méthode d'étude du noyau atomique. La découverte du neutron (Chadwick, 1932) donna naissance à la théorie de la constitution des noyaux atomiques qui s'appuyait sur l'existence des protons et des neutrons. Elle fut proposée d'abord par D. Ivanenko et E. Gapon (1932), puis la même année par W. Heisenberg. En 1934, Frédéric et Irène Joliot-Curie découvraient le phénomène de la radioactivité artificielle. En 1938, Otto Hahn et Fritz Strassmann réalisaient la fission du noyau atomique de l'uranium et, en 1940, K. Petrzhak et G. Flérov mettaient en évidence le phénomène de fission spontanée des noyaux. Dans les années 1940, Fermi réussissait à provoquer une réaction nucléaire en chaîne, et peu après on découvrait une nouvelle espèce de transmutations nucléaires : la réaction thermonucléaire. Le développement ultérieur de la physique nucléaire permit l'utilisation de l'énergie nucléaire. Ces phénomènes ont été utilisés dans les recherches chimiques et biologiques. Aujourd'hui, on s'occupe de la réaction thermonucléaire contrôlée.

L'étude de la nature de la liaison chimique et de la structure moléculaire progressait parallèlement à celle de la structure de l'atome. Au début des années 1920 les fondements de la théorie électronique de la liaison chimique étaient posés (G. N. Lewis, W. Kossel, M. Born). En 1927, Heitler et London proposaient la théorie quanto-mécanique de la liaison covalente. Les connaissances sur la structure polaire des molécules et la théorie de l'interaction intermoléculaire se développaient.

La structure interne des cristaux et des solides amorphes se révélait expérimentalement grâce à l'utilisation des rayons X (méthode de Wulf-Bragg, 1912).

Dans le domaine de la *thermodynamique chimique*, on était parvenu à calculer les équilibres chimiques à partir de données thermiques. Les progrès de la *thermodynamique statistique* permirent de les calculer en partant de la connaissance de la structure moléculaire.

L'*analyse physico-chimique*, étude des propriétés des systèmes physico-chimiques en fonction de leur composition, se développa sur la base des travaux de N. Kournakov.

M. Vrevsky fonda la thermodynamique des processus d'évaporation des solutions, en étudiant les *solutions de corps non électrolytes*. Par la suite, on trouva des règles fort intéressantes, concernant la solubilité de ces corps (Hildebrand).

Debye et Hückel furent les créateurs de la théorie des solutions d'*électrolytes forts* appliquée aux solutions diluées.

L'explication du rôle de l'interaction entre les ions et le solvant et l'étude de la structure de la couche double ont permis de mieux comprendre les processus d'électrodes (A. Froumkine).

La *cinétique des réactions chimiques homogènes* s'est développée

grâce à une étude approfondie du processus d'interaction des substances réagissantes. La théorie des réactions en chaîne qui est sortie des travaux de N. Chilov (1904), a acquis une grande importance. Elle a été développée par la suite par N. Sémionov, C. Hinshelwood et d'autres savants.

Enfin, dans le domaine de la *catalyse hétérogène* on avait accumulé de nombreuses données et créé un embryon de théorie.

§ 3. Objet et importance de la chimie physique. De nos jours, la chimie physique est une discipline indépendante, ayant ses méthodes de recherche; son importance est grande pour plusieurs branches scientifiques connexes tant théoriques qu'appliquées.

La chimie physique s'attache à considérer essentiellement deux groupes de problèmes:

1) L'étude des propriétés et de la structure des différentes substances (ainsi que celles des particules qui les composent: molécules, atomes et ions) en fonction de leur composition chimique, de leur structure chimique et leurs conditions d'existence.

2) L'étude des réactions chimiques et des autres formes d'interaction entre substances ou particules (sens, vitesse, mécanisme moléculaire et paramètres thermodynamiques des processus) en fonction de leur composition et de leur structure chimique, des conditions dans lesquelles a lieu le processus, ainsi qu'en fonction des influences extérieures, de nature électrique, lumineuse ou autre.

On distingue en chimie physique plusieurs parties essentielles, dont chacune caractérise les orientations de cette science.

La *structure de la matière*. Dans cette partie entrent l'étude de la constitution des atomes et des molécules et celle des états d'agrégation. L'étude de la structure de l'atome relève en majeure partie de la physique, mais elle est indispensable dans un cours de chimie physique pour expliquer la formation des molécules à partir d'atomes, la nature des liaisons chimiques, la structure moléculaire.

Lors de l'étude des états d'agrégation, on examine la relation entre la structure et les propriétés essentielles des corps à l'état gazeux, cristallisé et liquide, d'une part, et leur composition, d'autre part.

La *thermodynamique chimique*. Cette partie de la chimie physique est consacrée aux relations fondamentales qui découlent du premier principe de la thermodynamique; elles permettent d'évaluer la quantité de chaleur absorbée ou dégagée et de déterminer l'influence qu'aura en l'occurrence une modification des conditions extérieures. On se sert du second principe de la thermodynamique pour déterminer la possibilité du déroulement spontané d'un processus dans un sens qui nous intéresse, ainsi que les conditions et la position d'équilibre et son déplacement sous l'effet d'une variation des conditions extérieures.

L'*étude des solutions*. On considère la nature des solutions, leurs structures internes et leurs propriétés principales, les propriétés des solutions en fonction de la concentration et de la nature chimique des composants, ainsi que les problèmes de solubilité.

L'*électrochimie* étudie certaines particularités des propriétés des solutions d'électrolytes, la conductibilité électrique des solutions, les processus d'électrolyse, l'action des éléments galvaniques et la corrosion électrochimique des métaux.

La *cinétique chimique* étudie la vitesse et les mécanismes moléculaires des réactions chimiques tant en milieu homogène qu'en milieu hétérogène, ainsi que les phénomènes de catalyse.

L'*étude de l'état colloïdal des substances et des phénomènes de surface* fait l'objet d'une partie spéciale.

Une telle division est, dans une certaine mesure, conventionnelle, car un processus réel est toujours lié à plusieurs phénomènes. Pas un seul événement naturel ne peut être compris si on le prend isolément, en dehors des autres phénomènes qui l'entourent.

La chimie physique enrichit notre connaissance du monde et ses résultats ont une valeur universelle. Les méthodes physico-chimiques acquièrent une importance de plus en plus grande dans la recherche biologique, en géologie et dans l'étude des phénomènes atmosphériques. De plus, la chimie physique fournit la solution de nombreux problèmes industriels. Elle joue un grand rôle dans le perfectionnement des méthodes de production de la métallurgie, de l'industrie alimentaire, dans plusieurs branches nouvelles de la technique et dans l'interprétation des phénomènes naturels.

Par ailleurs, les exigences de la pratique obligent la chimie physique à soumettre à l'expérience ses hypothèses théoriques, enrichissent son contenu et conditionnent son développement. Avec le temps, plusieurs sections de la chimie physique appliquée se transforment en branches indépendantes de la technique, comme par exemple la théorie des processus métallurgiques, l'étude de la corrosion des métaux, etc. La chimie physique des hauts polymères et des matériaux dont ils sont la base (matières plastiques, caoutchoucs et fibres artificielles, etc.) étudie leur structure interne et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que l'aspect physico-chimique des processus de leur fabrication.

La chimie physique acquiert un rôle de plus en plus grand dans l'étude et la technologie des semi-conducteurs. L'automatisation de la production chimique s'appuie dans une large mesure sur l'application des lois des propriétés physico-chimiques des matériaux.

La chimie physique permet de comprendre le mécanisme des processus chimiques et de les diriger. En particulier, l'ingénieur peut choisir les conditions optima pour les opérations industrielles.

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE DE L'ATOME

§ 4. **Introduction.** L'atome conçu comme une minuscule particule indivisible dont seraient constituées toutes les substances est une notion dont l'origine remonte au Ve siècle avant notre ère. On la trouve dans les ouvrages des philosophes de la Grèce antique: Leucippe, Démocrite, Epicure et quelques autres. Cette représentation de l'atome était, bien entendu, purement spéculative. Elle devait par la suite être rejetée pour longtemps, au profit de la théorie des éléments d'Aristote, apparue presque à la même époque.

Ce n'est qu'au XVIe siècle que Giordano Bruno osa présenter à ses contemporains une théorie atomique. A partir du XVIIe siècle la théorie atomique fut traitée comme une hypothèse scientifique par Descartes, Gassendi, Newton et par d'autres savants.

Lomonossov avait montré dans ses travaux qu'un atome n'est pas une particule simple, mais qu'il possède les *propriétés chimiques* propres à chaque élément. Il avait été le premier à attirer l'attention sur la *différence qu'il y a entre les atomes et les molécules*, en considérant ces dernières comme les particules les plus petites d'une substance donnée, ayant la même composition que la substance en entier. Lomonossov pensait que les molécules d'une substance donnée étaient identiques et qu'elles étaient toutes composées d'un même nombre d'atomes correspondants, liés les uns aux autres de la même façon.

A la fin du XVIIIe siècle et au début du XIXe, les savants avaient déterminé les proportions massiques dans lesquelles se combinaient les divers éléments; la notion d'*équivalent chimique* fut établie et les masses relatives des atomes des divers éléments calculées. Les travaux de Dalton ont joué en l'occurrence un rôle considérable. Ils ont permis de déterminer la composition quantitative des substances par leur *composition atomique* et les *formules chimiques*. Les conceptions atomistiques avaient acquis une large audience dès le début du XIXe siècle. Toutefois, malgré les travaux d'Avogadro (1810) et d'Ampère (1814), l'existence des molécules ne fut vraiment reconnue qu'au Congrès International de Chimie de 1860, où il fut décidé, après présentation du rapport de Cannizzaro, de dissocier les notions d'atome et de molécule.

Au début, les conceptions fondamentales de la théorie atomique et moléculaire ne se distinguaient guère, dans le fond, de celles de Lomonossov.

Par la suite, on introduisit les importantes notions de *masse atomique*, de *masse moléculaire*, *d'atome-gramme* et de *molécule-gramme* (en abrégé: mole *). Il fut établi que le *nombre d'atomes contenus dans un atome-gramme d'un élément (et le nombre égal de molécules contenues dans une mole d'une substance) était universel. Il est le même pour tous les éléments (et pour toutes les substances).*

Ce nombre est l'une des constantes fondamentales des sciences physiques et chimiques. Appelé *nombre d'Avogadro*, il est habituellement désigné par N_0. On admet pour sa valeur **, déterminée par diverses méthodes indépendantes les unes des autres:

$$N_0 = 6{,}02252 \cdot 10^{23}$$

A l'aide du nombre d'Avogadro, il est facile de calculer la masse moyenne de la molécule d'une substance ou celle de l'atome d'un élément. Ainsi, la masse d'une mole d'oxygène étant égale à 32 g, la masse moyenne d'une molécule sera de:

$$\frac{32{,}000}{6{,}0225 \cdot 10^{23}} = 5{,}3134 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{g}$$

et la masse d'un atome d'oxygène de $2{,}6567 \cdot 10^{-23}$ g. Par la même méthode, on détermine que la masse moyenne d'un atome d'hydrogène est de $1{,}6737 \cdot 10^{-24}$ g.

La découverte des lois quantitatives de l'électrolyse et l'étude du passage du courant électrique à travers les gaz raréfiés ont permis d'établir que les atomes n'étaient pas des particules indivisibles, mais qu'ils contenaient des *électrons* ***, et donc aussi d'autres particules chargées positivement.

Au début du XXe siècle, lors de l'etude d'un phénomène absolument nouveau, la radioactivité, on découvrit que certains atomes avaient la propriété d'émettre des particules plus simples, de même certains atomes se transformaient spontanément en atomes d'un autre élément. Ces faits obligèrent à abandonner la conception erronée de l'atome indivisible.

De nouveaux faits amenèrent à réviser beaucoup d'hypothèses initiales de la théorie atomique et moléculaire. En particulier, il se révéla faux de considérer l'atome comme une particule élémen-

---

* Dans les ouvrages techniques, le terme de «mole» désigne souvent une molécule-kilogramme.

** Dans la suite, chaque fois qu'une grande précision n'est pas indispensable, nous prendrons: $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$.

*** On appelle *électron* une particule portant une charge électrique négative égale à $4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. ($1{,}60210 \cdot 10^{-20}$ u.e.m.). Sa masse au repos est de $9{,}1091 \cdot 10^{-28}$ g, c'est-à-dire qu'elle est 1 837 fois plus petite que la masse de l'atome d'hydrogène. Le rayon de l'électron est de l'ordre de $2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm, environ 1/100 000 de celui d'un atome.

taire, et tous les atomes d'un élément donné comme identiques. On sait qu'ils peuvent se distinguer, dans une certaine mesure, par leur masse et par d'autres propriétés. On sait de même qu'un atome donné peut à divers moments se trouver dans différents états et, par conséquent, avoir des propriétés différentes. Tout ce qui précède est aussi valable pour les molécules.

§ 5. Modèle nucléaire d'atome. Les premiers renseignements sur la composition et la structure des atomes étaient fournis par l'étude des phénomènes radioactifs, des décharges dans les gaz, de l'électrolyse et de certains autres phénomènes. On constata que les atomes de tous les éléments contenaient des électrons. Comme dans leur état normal les atomes étaient neutres, ils devaient contenir aussi des corpuscules à charge positive.

Une étude méticuleuse du passage des particules à travers divers matériaux montra que les atomes avaient une structure d'une vacuité extrême: le volume total des corpuscules ne constituait qu'une fraction infime (approximativement, de 10^{-12} à 10^{-15}) du volume de l'atome. De plus, les charges négatives, ou électrons, se trouvaient en divers endroits de l'atome, tandis que toutes les charges positives étaient réunies à son centre, dans le noyau qui représentait la quasi-totalité de la masse de l'atome (puisque la masse des électrons est très petite).

La charge du noyau atomique se révéla rigoureusement égale pour tous les atomes d'un élément donné. Si on prend pour unité la charge de l'électron, celle du noyau est exprimée par le numéro d'ordre de l'élément dans la classification périodique. Il est évident que le nombre d'électrons de l'atome à l'état neutre est lui aussi exprimé par ce numéro.

En se fondant sur une série de données expérimentales, Rutherford proposa, en 1911, un modèle nucléaire d'atome: l'atome consistait en un noyau à charge positive, autour duquel des électrons décrivaient diverses orbites.

Le progrès ultérieur de nos connaissances de la structure de l'atome confirmèrent les hypothèses fondamentales de cette théorie.

§ 6. Atome d'hydrogène. La première théorie quantitative de l'atome a été élaborée par Bohr pour le plus simple des atomes: l'atome d'hydrogène. En 1913, il publia les résultats de calculs théoriques du modèle de l'atome d'hydrogène qui concordaient parfaitement avec les données de l'étude expérimentale du spectre de l'hydrogène. Sa théorie reposait sur certaines hypothèses dont les conséquences s'avérèrent conformes aux données expérimentales. Par la suite, interprétés de façon quelque peu différente, ses postulats ont trouvé leur place dans le cadre de la mécanique quantique.

Ils s'énoncent sous la forme suivante:

1. *Un électron ne peut pas graviter sur des orbites quelconques, mais seulement sur celles dont le rayon correspond à des valeurs possibles de l'énergie de l'atome.*

2. *En gravitant sur de telles orbites l'électron n'émet pas d'énergie, l'atome se trouve dans un état stationnaire (c'est-à-dire invariable dans le temps). L'émission ou l'absorption d'énergie par l'atome se produit seulement lors du passage de l'électron d'une orbite à l'autre.*

Comme l'électron est attiré par le noyau, le passage à une orbite de moindre rayon s'accompagne de l'émission d'une certaine énergie, tandis que le passage à une orbite de plus grand rayon suppose toujours l'absorption d'une quantité d'énergie correspondante.

3. *L'énergie émise ou absorbée lors du passage de l'électron d'une orbite à l'autre est égale à la différence des énergies de l'électron à l'état initial et à l'état final.*

L'émission ou l'absorption d'énergie lors de ces passages ne peut se faire que sous forme d'oscillations électromagnétiques monochromatiques, c'est-à-dire d'oscillations électromagnétiques de longueur d'onde déterminée λ, correspondant à un changement d'orbite donné.

La fréquence des oscillations * électromagnétiques ν émises ou absorbées par les atomes lors de tels sauts d'électrons est proportionnelle à la variation de l'énergie ΔE de l'atome; de plus, le coefficient de proportionnalité est une constante universelle, l'une des plus fondamentales de la physique contemporaine. Elle s'appelle *quantum d'action* (ou *constante de Planck*); on la désigne par h. Sa valeur est:

$$h = 6{,}6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$$

Désignons respectivement par E_1 et E_2 les énergies d'un électron avant et après un changement d'orbite donné, et par ΔE leur différence. On peut alors exprimer l'hypothèse du monochromatisme des oscillations par l'égalité

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \qquad \text{(I, 1)}$$

qu'on appelle *loi des fréquences*.

En déterminant la variation d'énergie lors de tel ou tel changement d'orbite, on peut calculer les fréquences et les longueurs d'onde des oscillations électromagnétiques que peut émettre ou absorber l'atome d'hydrogène. Les calculs ont mené à une concordance complète des valeurs trouvées pour les longueurs d'onde avec celles corres-

* La fréquence des oscillations (c'est-à-dire le nombre d'oscillations par seconde) est $\nu = \frac{c}{\lambda}$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide égale à $3 \cdot 10^{10}$ cm/s (plus précisément $c - 2{,}997\,925 \cdot 10^{10}$ cm/s).

pondant aux positions des raies du spectre de l'hydrogène. La possibilité d'une approche quantitative de la structure de l'atome d'hydrogène s'en trouvait établie.

L'hypothèse d'une liaison entre la répartition des raies du spectre et la variation d'énergie de l'atome se révéla fondée non seulement pour l'atome d'hydrogène, mais aussi pour les atomes de tous les autres éléments, ainsi que pour des molécules quelconques. Elle est largement utilisée, puisque les processus d'émission et d'absorption de lumière permettent précisément de déterminer l'état des atomes et des molécules de la substance considérée, et d'étudier les phénomènes dont ils sont le siège.

§ 7*. Théorie quantique de l'atome d'hydrogène. La théorie quantitative de l'atome d'hydrogène a été élaborée par Bohr sur la base de considérations de nature quantique.

Déjà en 1900, lorsqu'il étudiait certaines particularités des spectres, Planck émit l'hypothèse que l'émission d'oscillations électromagnétiques ne se fait pas de façon continue, mais par paquets qui ne peuvent être inférieurs à une limite donnée. Ces quantités ultimes d'énergie ε, appelées *quanta d'énergie*, sont proportionnelles à la fréquence des oscillations émises $\varepsilon = h\nu$, où h est le *quantum d'action*.

Les idées quantiques furent rapidement appliquées avec succès dans de nombreux domaines de la physique. En particulier, comme l'a montré Einstein (1905), elles expliquent très bien l'effet photoélectrique et le phénomène inverse, l'émission d'oscillations électromagnétiques lors du bombardement des métaux par les électrons.

Les processus d'absorption et d'émission d'oscillations électromagnétiques les plus divers sont de nature quantique, c'est-à-dire que l'énergie y est émise ou absorbée seulement par paquets entiers ou quanta, proportionnels à la fréquence des oscillations. Les idées quantiques ont été appliquées avec succès à la théorie atomique. Bohr supposa que, parmi la multitude infinie des orbites électroniques possibles, seules quelques-unes correspondaient à un état stationnaire de l'atome. Ayant admis que l'électron de l'atome d'hydrogène suivait des orbites circulaires, il postula que les orbites n'étaient stables que si le moment cinétique de l'électron sur l'orbite était un multiple entier de la quantité $\frac{h}{2\pi}$, c'est-à-dire

$$m_e ur = n\frac{h}{2\pi} \qquad \text{(I, 2)}$$

où m_e est la masse de l'électron ;
u la vitesse de l'électron ;
r le rayon de l'orbite (distance du centre du noyau à celui de l'électron) ;

n un quelconque nombre entier, en général assez petit (*nombre quantique*);

h le quantum d'action.

En supposant que l'électron se maintient sur une telle orbite grâce à la force d'attraction électrostatique du noyau qui doit être égale à la force centrifuge de son rotation, on obtient:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e u^2}{r} \qquad \text{(I, 3)}$$

où e est la charge commune de l'électron et du noyau.

Des égalités (I, 2) et (I, 3) on peut déduire les rayons des orbites stables:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \qquad \text{(I, 4)}$$

D'où on trouve, pour l'orbite la plus rapprochée du noyau c'est-à-dire pour $n=1$, le rayon suivant:

$$r_1 = 0{,}529 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

Pour les autres orbites, on a respectivement $r_2 = 4r_1$, $r_3 = 9r_1$, $r_4 = 16r_1$ ..., ce qui signifie que les rayons des orbites consécutives sont dans le même rapport que les carrés de la suite des nombres entiers, c'est-à-dire $r_1 : r_2 : r_3 ... = (1)^2 : (2)^2 : (3)^2 ...$

Si l'énergie potentielle d'un électron se trouvant à l'infini est nulle, elle a pour valeur:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{r} = -\frac{4\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad \text{(I, 5)}$$

quand il se trouve à une distance r, son énergie cinétique est exprimée par

$$E_{\text{cin}} = \frac{m_e u^2}{2} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad \text{(I, 6)}$$

L'énergie totale E d'un atome se trouvant dans l'état stationnaire n est alors égale à

$$E_n = E_{\text{pot}} + E_{\text{cin}} = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} \qquad \text{(I, 7)}$$

La variation de l'énergie de l'atome, lors du passage de l'électron d'une orbite correspondant à $n = b$ à une orbite correspondant à $n = a$, est donnée par l'égalité

$$E_b - E_a = h\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} = \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right) \qquad \text{(I, 8)}$$

où $h\nu$ est le quantum d'énergie correspondant à la fréquence des oscillations électromagnétiques émises pendant ce saut.

La fréquence des oscillations électromagnétiques sera égale à

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad \text{(I, 9)}$$

On sait que les spectres des éléments à l'état d'atomes libres sont constitués de raies distinctes.

Dès le siècle dernier, on était parvenu dans les cas les plus simples à établir certaines lois de répartition des raies dans les spectres. En particulier, on avait trouvé que les raies du spectre de l'hydrogène se groupaient en séries. L'une d'elles est représentée fig. 1.

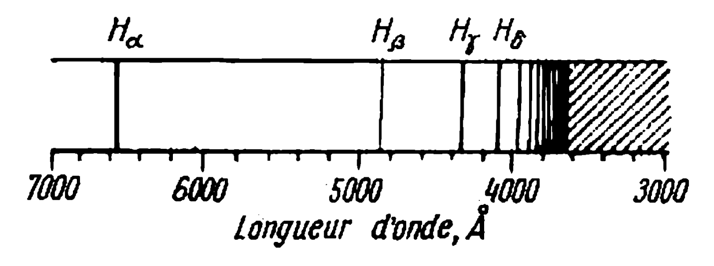


Fig. 1. Une des séries du spectre de l'hydrogène

Les fréquences des oscillations, dans chacune de ces séries, peuvent être exprimées de façon relativement simple par la relation

$$\nu = R \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad \text{(I, 10)}$$

où ν est la fréquence des oscillations ;

R une constante empirique appelée *constante de Rydberg* ;

a et b des nombres entiers, commençant par l'unité ; de plus, pour chaque série, a a une valeur fixe.

Si on remplace par leur valeur les constantes de la relation (I, 9) et qu'on effectue les calculs correspondants, le nombre obtenu coïncide parfaitement avec la valeur numérique de la constante de Rydberg de la relation (I, 10), déterminée à partir de données spectrales.

Ainsi, les fréquences des oscillations électromagnétiques émises par l'atome d'hydrogène, que l'on obtient par une voie purement théorique à l'aide de la relation (I, 9), sont identiques à celles déduites des données expérimentales.

Ceci a permis d'expliquer l'origine des différentes raies du spectre de l'hydrogène. En particulier, les raies constituant la série K (ou série de Lyman) correspondent à la valeur $a = 1$. Elles se trouvent principalement dans la partie ultra-violette du spectre. Ces radiations se produisent quand l'électron passe, à partir de diverses orbites, sur la première. Toutes les raies correspondant à la valeur $a = 2$ constituent la série L (ou série de Balmer) et se situent dans le domaine visible du spectre. Ces radiations sont provoquées par le passage des électrons sur la seconde orbite. A la va-

leur $a = 3$ correspondent les raies qui constituent la série M (ou série de Paschen). Les raies de cette série apparaissent lors du passage de l'électron d'une orbite plus éloignée sur la troisième orbite, etc. La fig. 2 représente schématiquement les orbites électroniques de

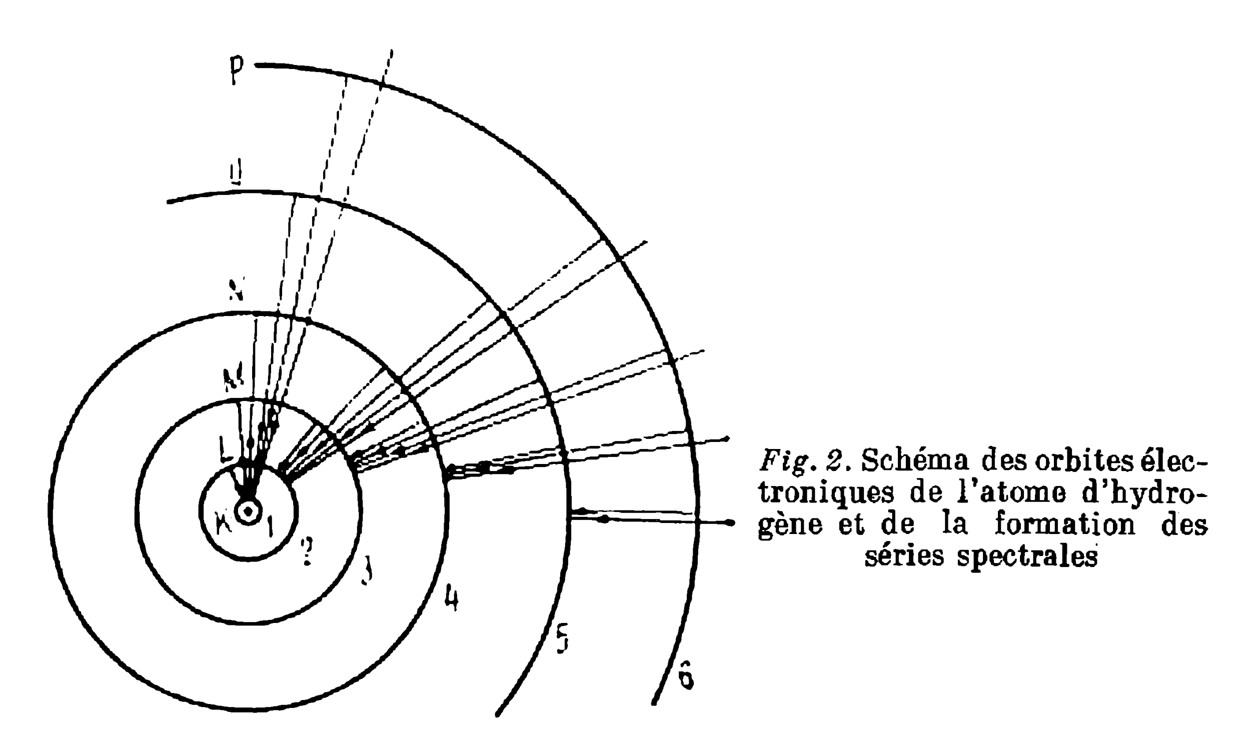


Fig. 2. Schéma des orbites électroniques de l'atome d'hydrogène et de la formation des séries spectrales

l'atome et la formation des séries spectrales. Les mêmes processus sont caractérisés sur la fig. 3 par le changement des niveaux d'énergie de l'atome correspondant à telle ou telle position de l'électron. Pour chaque série, on indique seulement quelques-uns des sauts possibles.

§ 8. Energie de liaison des électrons dans les atomes. Couches électroniques. On appelle *énergie de liaison d'un électron donné dans l'atome la quantité d'énergie nécessaire pour le séparer de celui-ci.* Quand on compare les propriétés chimiques des éléments, on établit sans peine que certains électrons peuvent être plus facilement séparés de l'atome que d'autres. Cela démontre qu'ils gravitent à une plus grande distance du noyau que d'autres électrons. Ainsi, les atomes de sodium et de potassium (premier groupe de la classification périodique) passent assez facilement à l'état d'ions à une charge positive, c'est-à-dire qu'ils perdent un électron. Aujourd'hui, on parvient à leur enlever le deuxième électron et les suivants, transformant l'atome en ion ayant respectivement 2, 3... charges positives. Toutefois, ce résultat n'est pas atteint par des procédés chimiques mais par d'autres moyens plus puissants (mettant en jeu une plus grande dépense d'énergie).

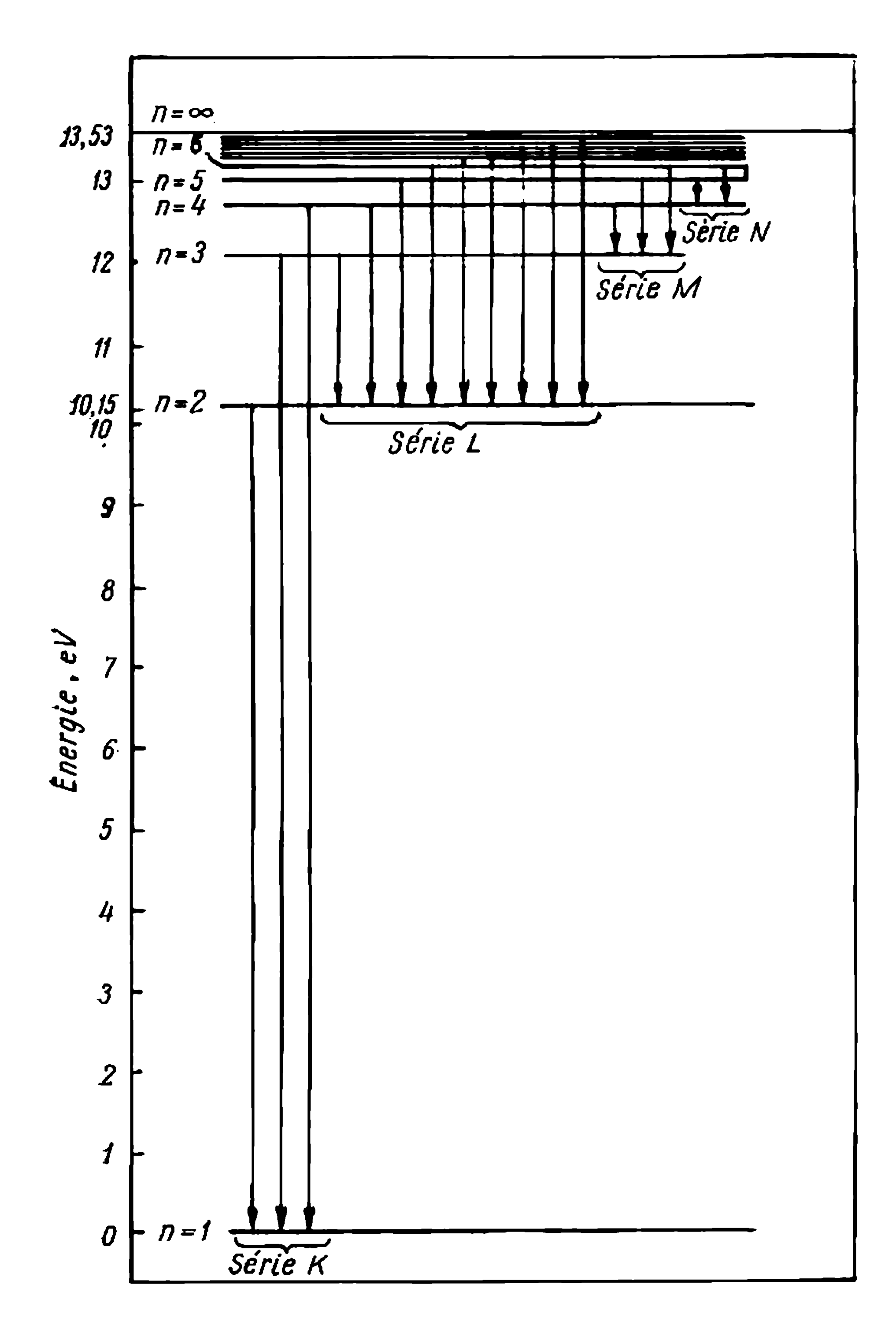


Fig. 3. Niveaux d'énergie et spectre de l'atome d'hydrogène

Les atomes de magnésium et de calcium (deuxième groupe de la classification périodique) passent facilement à l'état d'ions à deux charges positives, c'est-à-dire qu'ils perdent facilement une paire d'électrons. Mais pour leur enlever le troisième électron et les suivants, il faut dépenser une quantité d'énergie notablement plus grande qu'il est impossible de produire par des réactions chimiques. Il est évident que les atomes perdent le plus facilement les électrons les plus éloignés du noyau.

Par la suite, ces hypothèses ont été confirmées par l'étude des autres propriétés des atomes. On élabora des méthodes de détermination expérimentale de la quantité d'énergie nécessaire pour arracher tel ou tel électron à un atome des divers éléments. Ces méthodes permettent le plus souvent de mesurer non pas l'énergie de liaison elle-même, mais les énergies dépensées dans les ionisations consécutives de l'atome, quand on lui enlève d'abord un électron (celui qui est le plus facilement séparable), puis un deuxième, un troisième, etc. Les énergies des ionisations consécutives s'expriment habituellement par les *potentiels d'ionisation*, c'est-à-dire par les potentiels qu'il faut appliquer pour arracher à l'atome successivement le premier, le deuxième, le troisième électron, et ainsi de suite. L'énergie dépensée à cet effet est égale au produit du potentiel par la valeur de la charge. Puisque la charge de l'électron est toujours constante, les potentiels d'ionisation sont proportionnels à l'énergie d'ionisation. Si on exprime cette énergie en électrons-volts *, elle se trouve donnée par la valeur du potentiel d'ionisation exprimé en volts (puisque la charge est prise pour unité). Par suite, on caractérise le plus souvent l'énergie des ionisations consécutives par les potentiels d'ionisation. Ainsi, les *potentiels d'ionisation successifs d'un atome (le premier, le deuxième, le troisième...) déterminent la quantité d'énergie nécessaire pour arracher successivement le premier, le deuxième, le troisième électron, et ainsi de suite. L'atome se transforme respectivement en ion à une, deux, trois charges positives, et ainsi de suite.*

Seul le premier potentiel d'ionisation est égal à l'énergie de liaison de l'électron considéré dans l'atome. Les autres potentiels sont toujours supérieurs à l'énergie de liaison des électrons correspondants, puisque l'énergie de liaison est définie comme l'énergie nécessaire pour enlever un électron donné à un *atome neutre*, tandis que le potentiel d'ionisation (à l'exception du premier) est la quantité

* Un électron-volt (eV) est la quantité d'énergie qu'il faut dépenser pour faire varier d'un volt le potentiel d'un corpuscule ayant une charge égale à celle d'un électron, en le déplaçant dans un champ électrique. Pour comparer cette unité aux autres unités d'énergie, signalons que 1 eV par atome correspond à 23 063,0 calories par atome-gramme. Ainsi, puisque le premier potentiel d'ionisation du sodium est égal à 5,14 eV, il faut, pour faire passer un atome-gramme de sodium de l'état neutre à l'état d'ions à une charge positive, dépenser 118,500 kcal.

d'énergie qu'il faut dépenser pour enlever cet électron à un *ion positif*. Les valeurs des potentiels d'ionisation successifs pour les divers électrons des atomes les plus légers sont données au *Tableau 1*.

Tableau 1

Potentiels d'ionisation successifs (en volts) des atomes des éléments légers *

Eléments		Potentiels				
numéro d'ordre	symbole	1er	2ème	3ème	4ème	5ème
1	H	13,595				
2	He	24,580	54,403			
3	Li	5,390	75,619	122,419		
4	Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
5	B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
6	C	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986
7	N	14,54	29,605	47,426	77,450	97,863
8	O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
9	F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
10	Ne	21,559	41,07	64	97,16	126,4
11	Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
12	Mg	7,644	15,03	80,12	109,29	141,23
13	Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
14	Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
15	P	10,55	19,65	30,156	51,354	65,007
16	S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
17	Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
18	Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
19	K	4,339	31,81	46	60,90	—
20	Ca	6,111	11,87	51,21	67	84,39

* Les potentiels supérieurs au 5ème ne sont pas cités dans ce tableau. Un tiret indique l'absence de données expérimentales.

Il est commode de recourir aux potentiels d'ionisation (ou à l'énergie de liaison) pour caractériser la structure des atomes des divers éléments.

Il est évident que pour tous les éléments, le plus petit potentiel d'ionisation sera le premier, puisque l'expulsion du deuxième électron ne se fait pas à partir d'un atome neutre, mais d'un ion positif, ce qui exige une énergie plus grande. Aussi, chaque potentiel d'ionisation sera-t-il supérieur au précédent. Néanmoins, à côté de ces augmentations progressives, on peut constater l'existence de brusques sauts, par exemple, lors du passage du premier potentiel au second pour le lithium ou le sodium, du second au troisième pour le béryllium ou le magnésium. Ces sauts sont indiqués par des traits verticaux gras au *Tableau 1*.

Si on observe la variation des valeurs des potentiels d'ionisation à mesure que les atomes se compliquent, c'est-à-dire quand on passe des premiers éléments de la classification périodique aux suivants, on constate qu'une élévation brusque de la valeur du potentiel se produit d'abord pour le lithium, séparant la première paire d'électrons des autres. Ce saut a lieu pour tous les éléments suivants de la classification. Ceci prouve que la première paire d'électrons se trouve, dans les atomes de ces éléments, plus près du noyau que les électrons restants. Dans le *Tableau 1*, les potentiels d'ionisation correspondant à la séparation des électrons de cette paire sont limités par les traits gras. Le second saut similaire de la valeur du potentiel a lieu pour le sodium, il se conserve ensuite chez tous les éléments suivants séparant les dix premiers électrons (voir les traits gras du *Tableau 1*). Le troisième saut se produit pour le potassium.

Tout cela montre que les électrons se répartissent dans les atomes à différents niveaux qui forment, à mesure que l'atome se complique, les nouvelles couches électroniques. Les couches sont désignées par des lettres (K, L, M, N, O, P) ou des numéros d'ordre (1ère, 2ème, 3ème). A chacune d'elles correspond un *niveau énergétique*.

Les nouvelles couches commencent à se former dans des atomes des éléments du sous-groupe principal du premier groupe de la classification périodique (hydrogène, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, francium). L'électron unique qui se trouve sur la couche externe est toujours assez faiblement retenu par l'atome. Quand on passe aux éléments suivants (éléments fondamentaux du deuxième groupe: béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium), le second électron qui apparaît dans la couche externe de l'atome la stabilise sensiblement, la solidité de la liaison de ces électrons avec l'atome en est accrue. A mesure que la couche externe se complète, sa stabilité augmente, quoique non régulièrement, et atteint son maximum pour les atomes des gaz rares qui tous, sauf l'hélium, ont une couche externe composée de huit électrons. Ce nombre correspond à la structure la plus stable et entraîne l'inertie chimique de ces éléments.

§ 9*. Théorie quantique des atomes. Les prévisions théoriques du spectre de l'hydrogène étant confirmées, on a vu que les hypothèses fondamentales de la théorie des quanta rendaient compte exactement des phénomènes dont l'atome d'hydrogène est le siège. On s'attend donc à ce qu'après quelques modifications, ces hypothèses s'appliquent aux atomes des autres éléments. En effet, les couches électroniques (ou niveaux d'énergie) K, L, M, N,... correspondent respectivement aux orbites (niveaux d'énergie) K, L, M, N,... de l'atome d'hydrogène.

De même, les passages des électrons des couches voisines du noyau à des couches plus éloignées nécessitent une dépense d'énergie. Ils ne peuvent donc avoir lieu que lors de l'absorption d'oscillations électromagnétiques de fréquences correspondantes par l'atome. Les sauts inverses s'accompagnent de l'émission d'oscillations électromagnétiques de mêmes fréquences. Dans les atomes d'autres éléments (par suite d'une plus grande charge du noyau), les électrons peuvent être plus fortement attirés par le noyau, et les passages entre des niveaux analogues donnent lieu à des variations d'énergie plus importantes, et donc à des rayonnements de fréquences plus élevées. Tout cela a été confirmé par les données spectrales. Toutefois, on se trouva devant une série de faits importants, de nature à compliquer le problème.

Il s'avéra que les prévisions de la théorie de Bohr, qui étaient en accord avec les données expérimentales pour l'atome d'hydrogène et les systèmes semblables, ne s'appliquaient déjà plus à l'atome d'hélium et aux atomes plus complexes. D'autre part, si cette théorie caractérisait bien la répartition des raies spectrales pour l'atome d'hydrogène, elle ne pouvait expliquer la cause de leurs différences d'intensité, ainsi que certaines autres particularités du spectre.

La mécanique quantique de l'atome constitue l'étape suivante du développement de la physique de cette particule. Elle part de l'hypothèse selon laquelle les particules atomiques jouissent en même temps de propriétés corpusculaires et de propriétés ondulatoires (cf. § 11). La mécanique quantique a permis de concevoir une théorie approfondie des processus qui ont lieu dans les atomes, de confirmer les postulats de Bohr et d'établir les limites de leur application.

L'exposé des fondements de la mécanique quantique relève d'un cours de physique. Nous n'en considérerons que certaines conclusions relatives à la structure des atomes des divers éléments.

Les raies spectrales correspondant au passage d'un électron d'un niveau à un autre ont le plus souvent une structure fine, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de plusieurs lignes rapprochées distinctes, ce qui révèle des différences de l'énergie de liaison de certains électrons d'un niveau énergétique donné. Cet indice permet de diviser les électrons d'une couche donnée en sous-couches

qu'on désigne par les lettres s, p, d, f. L'existence d'une telle diversité des énergies de liaison a exigé l'introduction d'un second nombre quantique dans la théorie atomique, qui rende compte des différences des énergies de liaison des électrons appartenant à des sous-couches différentes d'une couche donnée. Ce *nombre quantique secondaire* est désigné par la lettre l. Conformément aux principes de la mécanique quantique il peut prendre n'importe quelle valeur entière de 0 à $(n-1)$, où n désigne le *nombre quantique principal* *. Ainsi, dans la quatrième couche $(n = 4)$, les électrons des sous-couches s, p, d, f sont caractérisés par les nombres quantiques secondaires correspondants 0, 1, 2, 3. De même, dans les autres couches, le nombre l est associé à une sous-couche correspondante. Le nombre de sous-couches d'une couche donnée est égal à son nombre quantique principal. Le progrès de nos connaissances des spectres des atomes a exigé l'introduction de deux autres nombres quantiques reflétant les différences d'état des électrons. Le troisième nombre quantique caractérise la position de l'orbite d'un électron donné dans l'atome. On l'appelle *nombre quantique magnétique*; il est désigné par m et peut prendre n'importe quelle valeur entière de $+l$ à $-l$, y compris 0. Ainsi, pour une sous-couche quelconque, le nombre de valeurs possibles du nombre quantique magnétique m est égal à $2l + 1$. Par exemple, si $l = 3$, le nombre m peut prendre sept valeurs: $+3$, $+2$, $+1$, 0, -1, -2, -3.

L'état de l'électron dans l'atome est aussi caractérisé par le quatrième nombre quantique, le *spin*. On peut considérer pour simplifier que conjointement à sa rotation autour du noyau, l'électron tourne sur son axe. Cette rotation engendre un champ magnétique et communique à l'électron un moment magnétique et un moment mécanique. Ce dernier est défini par une grandeur appelée le spin. Le spin de l'électron peut avoir seulement deux valeurs **: $+{}^1/_2$ et $-{}^1/_2$.

Le *principe d'exclusion* ou *principe de Pauli* a joué un rôle fondamental pour l'étude des caractéristiques quantiques des électrons des divers atomes. Il s'énonce de la façon suivante: *il ne peut exister simultanément dans l'atome d'électrons caractérisés par des valeurs identiques des quatre nombres quantiques.*

Cela signifie que deux électrons quelconques d'un même atome doivent se distinguer par les valeurs d'au moins un nombre quantique. Il en résulte par exemple qu'il peut y avoir dans l'atome des

* Selon la théorie de Bohr, la diversité des sous-couches d'électrons d'une couche donnée était due au fait que les électrons peuvent emprunter non seulement des orbites circulaires mais aussi des orbites elliptiques d'excentricité variable. Le nombre quantique secondaire doit caractériser cette dernière.

** Exprimées en unités $\frac{h}{2\pi}$, souvent désignées par $\hbar$.

électrons ayant les nombres quantiques n, l et m égaux deux à deux, c'est-à-dire pour lesquels $n_A = n_B$, $l_A = l_B$ et $m_A = m_B$ (les indices A et B désignent l'appartenance des nombres quantiques à l'un ou l'autre des électrons), mais ils doivent en même temps se distinguer par la valeur du spin. Puisque le spin ne peut avoir que deux valeurs, $+1/2$ et $-1/2$, il ne peut y avoir dans un atome plus de deux électrons ayant deux à deux les mêmes valeurs des nombres quantiques n, l et m.

Par un raisonnement analogue, et compte tenu de ce que, pour une valeur donnée du nombre quantique secondaire l, il n'existe que $(2l + 1)$ valeurs du nombre magnétique m, nous pouvons établir que le nombre d'électrons dans une sous-couche donnée quelconque caractérisée par le nombre quantique l ne peut dépasser $2(2l + 1)$. (Le coefficient 2 résulte de ce qu'à chaque valeur de m correspondent deux valeurs du spin.) Ainsi, dans une sous-couche s d'une quelconque couche (c'est-à-dire pour $l = 0$), il ne peut y avoir plus de deux électrons, dans la sous-couche p (c'est-à-dire pour $l = 1$) il ne peut y en avoir plus de six, dans la sous-couche d plus de 10 et dans la sous-couche f plus de 14.

On peut en déduire le nombre maximal d'électrons z que peut contenir une couche donnée n, caractérisée par le nombre quantique principal n. Ce nombre d'électrons est égal à la somme des nombres maximaux d'électrons de chaque sous-couche:

$$z = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2[1+3+5+\ldots+(2n-1)] \qquad (I, 11)$$

d'où

$$z = 2n^2 \qquad (I, 12)$$

Ainsi, pour $n = 1$, 2, 3 et 4, les valeurs suivantes des nombres quantiques l et m sont possibles:

n	l	m
1	0	0
2	0 1	0 −1, 0, +1
3	0 1 2	0 −1, 0, +1 −2; −1, 0; +1, +2
4	0 1 2 3	0 −1; 0; +1 −2; −1; 0; +1; +2 −3; −2; −1; 0, +1; +2; +3

§ 10. Structure des atomes et classification périodique des éléments de Mendéléev. La loi périodique fut trouvée en 1869 par Mendéléev. A cette époque, l'atome était considéré comme indivisible, et la périodicité des propriétés des éléments ne pouvait être expliquée. Moseley établit en 1914 les régularités des spectres des rayons X, ce qui permit de montrer que le numéro d'ordre d'un élément dans la classification périodique est égal à la charge du noyau des atomes de cet élément. Avec les développements de la théorie de la structure de l'atome la cause de la périodicité des propriétés des éléments était explicitée, en même temps que la formation des sous-groupes secondaires du système périodique, les propriétés particulières des terres rares, etc.

Le nombre maximal d'électrons z qui peut être contenu dans une couche donnée est égal au double du carré du numéro n de cette couche (c'est-à-dire de son nombre quantique principal):

$$z = 2n^2 \qquad \text{(I, 12)}$$

Ainsi, le nombre d'électrons de la première couche est de 2, celui de la seconde de 8, celui de la troisième de 18, et celui de la quatrième de 32 (il n'existe pas de plus grand nombre d'électrons dans une couche d'aucun élément connu). Dans chaque couche, les deux électrons constituant sa première sous-couche (électrons s) sont toujours plus solidement liés à l'atome que les autres et les six électrons de la seconde sous-couche (électrons p) sont quelque peu plus stables que ceux des sous-couches restantes.

Il est convenu de désigner les électrons par la lettre de la sous-couche (s, p, d, ou f) précédée du numéro de la couche. Le nombre d'électrons d'une sous-couche donnée est indiqué par un exposant affectant la lettre appropriée. Par exemple $3d^{10}$ désigne la sous-couche d'électrons d de la troisième couche, composée de 10 électrons.

A l'aide de ces notations, la structure des couches électroniques des atomes d'un quelconque élément peut s'écrire en abrégé sous la forme suivante:

$$\text{Li } 1s^2\ 2s^1$$

$$\text{Cl } 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$$

La première couche (électrons $1s$) se complète successivement dans les atomes d'hydrogène et d'hélium, et elle reste composée de deux électrons pour les atomes de tous les autres éléments (voir système périodique des éléments au début de l'ouvrage).

Bien sûr à mesure que la charge du noyau augmente, les électrons sont de plus en plus fortement attirés par celui-ci, ils s'en rapprochent et leur arrachement exige une dépense d'énergie plus grande. Ainsi, dans l'atome d'hélium, les électrons gravitent à une distance

moyenne du noyau de 0,30 Å *, leur énergie de liaison avec le noyau est égale à 24,5 eV, tandis que dans l'atome de krypton ($Z = 36$), ils gravitent à une distance moyenne de 0,15 Å et l'énergie de liaison atteint 15 000 eV.

La deuxième couche (électrons 2*s* et 2*p*) se constitue dans les atomes de lithium et se complète dans les éléments suivants pour

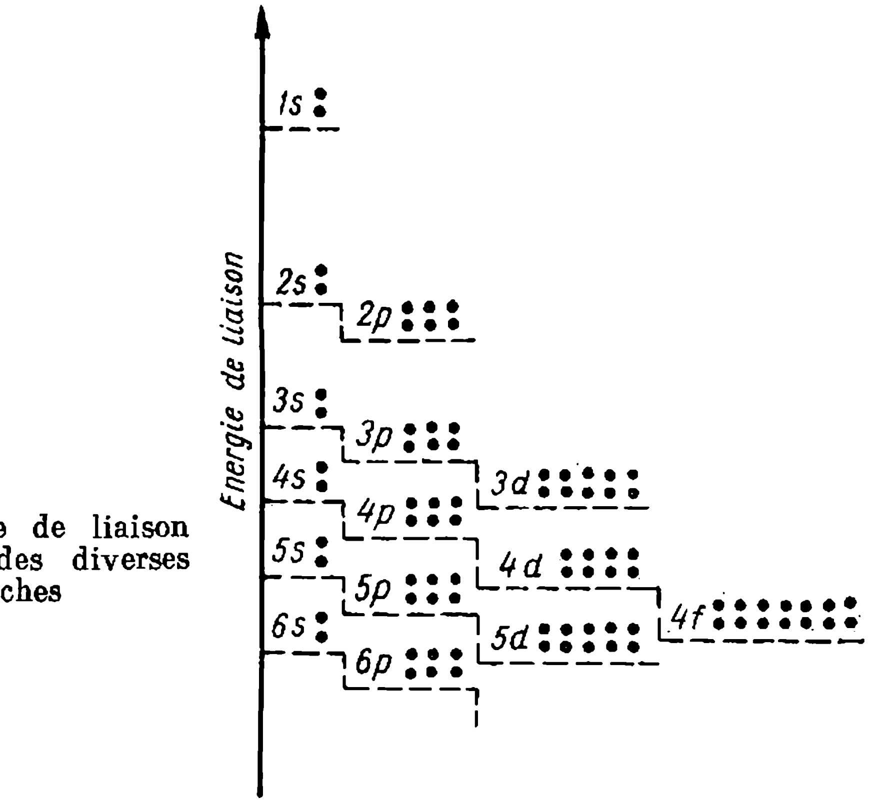


Fig. 4. Energie de liaison des électrons des diverses sous-couches

atteindre huit électrons pour le néon, c'est-à-dire le nombre maximal d'électrons. Les atomes de tous les éléments suivants contiennent huit électrons dans la deuxième couche, mais avec l'augmentation de la charge du noyau ils sont de plus en plus solidement liés à celui-ci.

La troisième couche et les suivantes se saturent de façon plus complexe, car à mesure que le nombre de leurs sous-couches d'électrons (*s*, *p*, *d*, *f*) croît, l'énergie de liaison de leurs électrons se diversifie.

Ces relations sont représentées schématiquement fig. 4. On y trouvera les énergies de liaison des électrons des différentes sous-couches (pour des sous-couches saturées). La différence des énergies de liaison des électrons de deux sous-couches voisines d'une même couche est en général plus petite que la différence des énergies de

* Un angström (Å) est égal à $1 \cdot 10^{-8}$ cm. Cette unité de longueur est de l'ordre de la dimension de l'atome.

liaison des électrons appartenant à des sous-couches de mêmes noms de deux couches distinctes. Toutefois, l'énergie de liaison des électrons des premières sous-couches d'une couche donnée peut être supérieure à l'énergie des électrons des dernières sous-couches de la couche précédente. Ainsi, la première paire d'électrons de la quatrième couche (électrons $4s$) a une énergie de liaison plus grande que celle des électrons de la dernière sous-couche de la troisième couche (électrons $3d$). Il en résulte que le 19ème électron de l'atome de potassium et le 20ème électron de l'atome de calcium ne sont pas à l'origine de la sous-couche $3d$; ils occupent la position $4s$, qui correspond à une plus grande énergie de liaison dans l'atome.

Ainsi, la régularité de la création de nouvelles couches par les électrons est altérée. C'est seulement lorsque la sous-couche s de la quatrième couche, qui est la plus avantageuse du point de vue énergétique, est saturée que les électrons suivants des atomes de scandium, de titane, de vanadium, de chrome, de magnésium, de fer, de cobalt, de nickel et de cuivre complètent définitivement la troisième couche.

Même chose pour la saturation des couches suivantes. C'est la cause physique de l'existence de sous-groupes secondaires dans la classification périodique des éléments.

La formation de la sixième couche commence avec le césium et cela non seulement avant celle de la sous-couche $5d$ de la cinquième couche, mais aussi avant que la sous-couche $4f$ ne commence à se construire. Cette sous-couche qui se situe déjà dans les profondeurs de l'atome, ne se complète que pour les éléments qui forment le groupe des terres rares ou *lanthanides* [de Ce ($Z = 58$) à Lu ($Z = 71$)]. Les atomes de ces éléments ont deux couches externes de structure analogue, mais ils se distinguent par le degré de saturation d'une couche interne (la quatrième). Ces éléments ont des propriétés chimiques très voisines, puisque celles-ci sont principalement déterminées par la structure des couches électroniques externes. Un fait analogue se rencontre encore dans la septième période de la classification : la saturation de la sous-couche f de la cinquième couche se produit pour les éléments suivant l'actinium. Ils s'appellent les *actinides*.

La raison fondamentale de la répétition périodique de propriétés chimiques et autres des éléments est que le processus de construction de nouvelles couches électroniques (externes) se reproduit périodiquement dans la série des éléments rangés suivant des masses atomiques croissantes (ou plutôt suivant des charges nucléaires de plus en plus grandes).

Un sous-groupe de la classification périodique est toujours composé d'éléments dont les atomes ont des couches électroniques externes comprenant un même nombre d'électrons.

De tels atomes se différencient d'une façon régulière et pas beaucoup les uns des autres par l'énergie de liaison des électrons périphériques avec les noyaux. Ainsi, les atomes de tous les gaz inertes, excepté l'hélium, contiennent huit électrons dans leur couche externe, et leur premier potentiel d'ionisation a toujours des valeurs élevées (fig. 5). Les atomes de tous les métaux alcalins ont un seul électron dans leur couche externe. Par suite, leur potentiel d'ionisation est le plus bas.

Les propriétés chimiques d'un atome sont déterminées en premier lieu par le nombre d'électrons de la couche externe et par leur énergie de liaison avec l'atome.

En examinant les structures ci-dessus, on remarque que chaque sous-couche ou chaque couche électronique complète comprend un

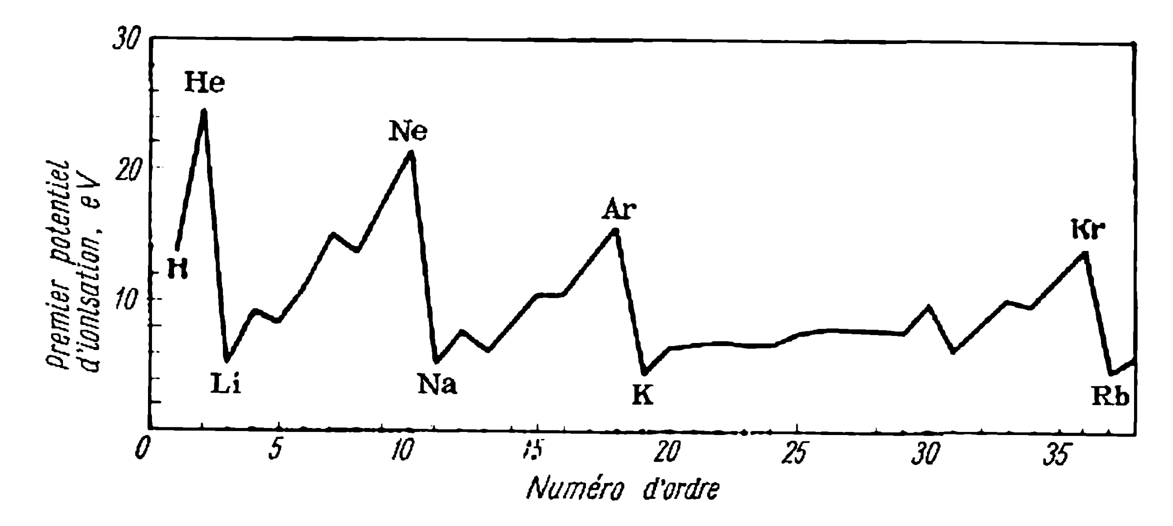


Fig. 5. Premiers potentiels d'ionisation de certains éléments

nombre pair d'électrons. Il est évident que ce n'est pas là un hasard mais l'effet stabilisateur des appariements d'électrons. On pourrait d'ailleurs établir que cet effet ne se manifeste pas avec la même intensité pour tous les groupes d'électrons. Ainsi, les électrons *s* ont une tendance très forte à former les paires (comparer par exemple les premiers potentiels d'ionisation des éléments des premier, second et troisième groupes de la classification périodique, *Tableau 1*). D'autre part, les électrons *p* formant la sous-couche *p* sont d'abord célibataires, puis, à mesure de l'épuisement des possibilités, ils constituent des paires électroniques. La formation de telles *paires d'électrons* joue un rôle important tant dans la structure des atomes que lors de l'établissement d'une liaison entre atomes, c'est-à-dire pour la naissance de molécules.

§ 11 *. Ondes et corpuscules. La théorie de Bohr, dont nous avons exposé les thèses fondamentales aux §§ 6 et 7, rendait compte de la disposition des raies spectrales de l'atome d'hydrogène (et de quelques autres systèmes ato-

miques simples). Elle ne pouvait, en revanche, comme nous l'avons indiqué, expliquer plusieurs phénomènes, comme par exemple les différences d'intensité de ces raies. Elle se révéla aussi impuissante à expliquer la structure des atomes plus complexes que l'atome d'hydrogène et à interpréter, dans le cas général, les liaisons entre atomes des molécules. En somme, elle laissait de côté la question fondamentale de la nature des liaisons chimiques.

Le développement ultérieur de la théorie atomique a eu lieu dans le cadre de la *mécanique ondulatoire* et de la *mécanique quantique* (cf. § 9). Quoique l'étude de la mécanique quantique relève d'un cours de physique, il convient quand même d'exposer ici l'une de ses principales idées: la *liaison entre la nature ondulatoire et la nature corpusculaire des phénomènes.*

Cette dualité, ondes-corpuscules, se manifesta en premier lieu pour la lumière. La théorie électromagnétique considérait la lumière comme des oscillations électromagnétiques (ondes) et rendait compte, en recourant aux notions de longueur d'onde et de fréquence d'oscillation, de divers faits liés à la propagation de la lumière à travers différents milieux, comme la réfraction, la diffraction, les interférences, etc. Mais elle ne pouvait expliquer les phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière.

La théorie quantique de la lumière faisait appel à un quantum de lumière qui jouissait des propriétés d'un corpuscule. Ce corpuscule a été appelé *photon.* Les notions d'onde et d'oscillation étaient étrangères à la théorie des quanta. Elle expliquait le rayonnement et l'absorption de la lumière, mais ne pouvait rendre compte des phénomènes liés au passage de la lumière à travers les substances. Voilà dans quelle situation se trouvait la physique dans les années vingt de ce siècle.

En ce temps, on avait établi, en se fondant sur de nouvelles données expérimentales et de nouvelles déductions théoriques, que la lumière avait un double aspect, ondulatoire et corpusculaire, et que suivant le phénomène, c'était tantôt l'un, tantôt l'autre de ces aspects qui dominait. La relation entre les grandeurs principales qui caractérisent ces deux aspects des phénomènes est donnée par l'égalité $E = h\nu$, qui lie l'énergie E du quantum lumineux (photon) à la fréquence des oscillations ν.

En 1924, Louis de Broglie émit l'hypothèse que cette dualité n'était pas propre qu'aux phénomènes lumineux, mais qu'elle était le fait de toutes les *particules microscopiques*, électrons, protons, etc. De même, l'énergie de chacun de ces corpuscules était liée à la fréquence d'une onde associée par la relation $E = h\nu$. Peu d'années après, on découvrit la diffraction des électrons, les résultats de l'étude quantitative de ce phénomène venaient pleinement confirmer l'hypothèse de de Broglie. Plus tard, on parvint à découvrir la diffraction des protons et d'autres corpuscules.

Les thèses de la mécanique ondulatoire ont été étendues avec succès à divers phénomènes. Ainsi, on a montré que la stabilité de certaines orbites dans l'atome résulte de ce que leurs longueurs sont les multiples entiers des longueurs d'onde des électrons correspondants.

Avec le progrès de la mécanique quantique on a renoncé à considérer séparément le corpuscule et l'onde associée. Aujourd'hui, on admet par exemple que l'électron possède en même temps des propriétés ondulatoires et des propriétés corpusculaires. Les propriétés corpusculaires se manifestent en ce que l'électron agit comme une particule, comme une entité; les propriétés ondulatoires découlent de ce que son mouvement est lié à l'état du système entier dont il fait partie.

Les propriétés ondulatoires de l'électron se révèlent dans le phénomène déjà cité de *diffraction des électrons.* Ce phénomène (voir cours de physique) était bien connu pour les rayons lumineux, les rayons X et les autres oscillations électromagnétiques. La diffraction s'explique par la nature ondulatoire de ces rayons. Par suite, l'existence de la diffraction des électrons confirme que ceux-ci

ont des propriétés ondulatoires. Le phénomène, théoriquement décrit par de Broglie (1924), fut réalisé expérimentalement par Davisson et Germer, en 1927. Il a été étudié la même année en U.R.S.S. par P. Tartakovsky.

La mécanique quantique ne permet pas, dans l'état actuel de nos connaissances, d'expliquer cet aspect double des phénomènes étudiés, puisque la nature des particules élémentaires et l'essence de leurs propriétés (charge, spin, etc.) nous sont toujours inconnues. Aussi les méthodes de la mécanique quantique ont-elles dans une large mesure un caractère formel. Toutefois les résultats ainsi obtenus permettent d'éclaircir de nombreux problèmes qu'on ne saurait résoudre par aucune autre méthode. A l'aide de la mécanique quantique il est possible de caractériser l'état d'un électron dans l'atome et de déterminer la densité du nuage électronique en divers points de l'atome. Aujourd'hui, les applications fructueuses des méthodes de la mécanique quantique à la résolution d'une série de problèmes fondamentaux de la chimie ont donné naissance à une nouvelle branche: la *chimie quantique*.

§ 12. Mouvement de l'électron dans l'atome. L'hypothèse d'un déplacement de l'électron sur une orbite circulaire, introduite pour l'atome d'hydrogène, se révéla insuffisante dans le cas général. D'abord, l'étude de la structure plus fine des spectres a conduit à penser qu'il existait, à côté des orbites circulaires, des orbites elliptiques de diverses excentricités. Par la suite, cette représentation s'est considérablement compliquée et, aujourd'hui, il convient de considérer en mécanique quantique non plus le mouvement de l'électron sur une orbite déterminée, mais seulement la probabilité de sa présence en tel point. Ainsi on peut trouver que l'électron sera le plus probablement en des points insensiblement éloignés de l'orbite donnée. Néanmoins, quoiqu'elles soient moins probables, des positions plus éloignées sont possibles. Par suite de la très grande vitesse de rotation des électrons dans l'atome (de l'ordre de 10^{13} à 10^{15} tours par seconde), nous ne pouvons pas déterminer la position d'un électron à un moment donné *.

En recourant à des oscillations électromagnétiques de fréquence suffisamment élevée, et en utilisant la méthode d'analyse radiographique, on peut déterminer la concentration moyenne des électrons dans le temps à telle ou telle distance du noyau. Cette méthode a permis de trouver la répartition des électrons dans les atomes de certains éléments dans différents états. Cette répartition peut être étudiée théoriquement dans le cadre de la mécanique quantique.

La fig. 6 illustre dans une certaine mesure les différentes probabilités de présence de l'électron en divers points de l'espace, dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Dans le cas où la proba-

* En mécanique quantique, on ne considère, plus particulièrement, que la probabilité de localisation d'un électron en un point donné lors de sa séparation de l'atome, sans attribuer à l'électron une position en un point spatial déterminé à l'intérieur de l'atome (voir cours de physique). Nous donnons ici un exposé simplifié.

bilité est variable, il convient de parler d'une *densité variable du nuage électronique* (ou de différentes *densités électroniques*).

Les nuages d'électrons *s* de chaque couche jouissent d'une symétrie sphérique, tandis que les nuages d'électrons *p* appariés à symétrie axiale ont en section une forme de « huit ». De plus, les directions des grands axes de ces nuages sont perpendiculaires entre elles pour

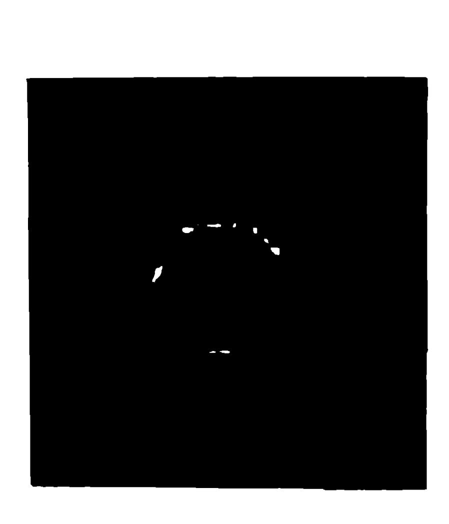


Fig. 6. Distribution de la densité du nuage électronique dans l'atome d'hydrogène

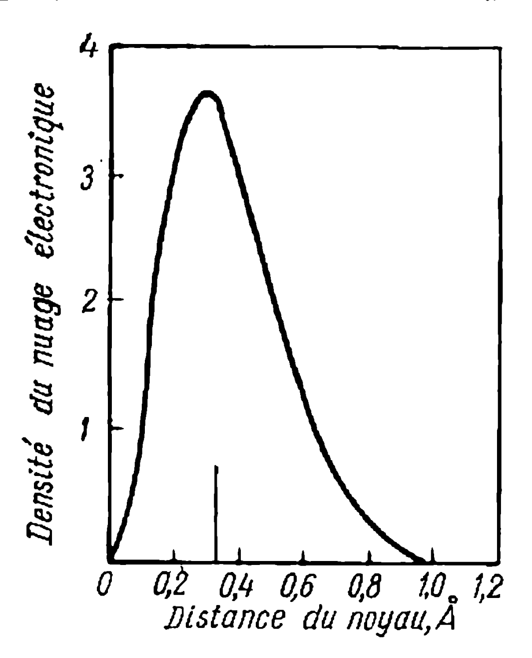


Fig. 7. Densité du nuage électronique dans l'atome d'hélium à différentes distances du noyau

trois paires d'électrons *p*. Quand le nuage électronique est de symétrie sphérique, la distribution de la densité peut être exprimée plus simplement, comme une fonction de la distance du noyau. La fig. 7 montre cette dépendance pour l'atome d'hélium (d'après des résultats expérimentaux).

§ 13. Isotopie. On appelle *isotopes des atomes dont les noyaux ont une même charge, mais qui se distinguent par leurs masses.* De tels atomes ont en fait des couches électroniques à structure identique et appartiennent à *un même élément chimique* de la classification périodique.

Le phénomène d'isotopie fut découvert en 1909, lors de l'étude des éléments radioactifs naturels. Plus tard, à la suite de l'élaboration de méthodes permettant de déterminer la masse d'un atome (spectrographie de masse), l'isotopie fut découverte par Aston (1920) chez les composés naturels des éléments non radioactifs. Le développement de la physique nucléaire a rendu possible la création artificielle de nouveaux isotopes des divers éléments. Aujourd'hui, pour

chaque élément, on connaît plusieurs isotopes dont une partie existe à l'état naturel et les autres, ayant une stabilité plus faible, sont obtenus artificiellement plus ou moins vite.

L'étude des composés naturels des divers éléments montre que la majorité des éléments de la classification périodique possèdent des isotopes stables. Ainsi, pour le chlore, il a été impossible de déceler des atomes de masse 35,46 correspondant à sa masse atomique 35,46. On découvrit que le chlore, dans toutes ses combinaisons, a des atomes de masse 34,980 (75,4%) et des atomes de masse 36,977 (24,6%). La masse atomique du chlore (35,46) correspond à une valeur moyenne des masses des isotopes compte tenu de leur pourcentage.

Le nombre d'isotopes des éléments de la classification périodique, que l'on trouve à l'état naturel, atteint 280. On trouvera au *Tableau 2* des données sur les isotopes de certains éléments, ainsi que sur la *composition isotopique* de ceux-ci (leur teneur en divers isotopes à l'état naturel).

Tableau 2

Isotopes naturels de quelques éléments

Elément	Numéro d'ordre	Nombre de masse	%	Elément	Numéro d'ordre	Nombre de masse	%
H	1	1	99,9844	Sn	50	112	0,90
		2	0,0156			114	0,61
		3	10^{-13}-10^{-16}			115	0,35
C	6	12	98,892			116	14,07
		13	1,108			117	7,54
O	8	16	99,7575			118	23,98
		17	0,0392			119	8,62
		18	0,2033			120	33,03
Cl	17	35	75,4			122	4,78
		37	24,6			124	6,11
K	19	39	93,08	Pb	82	202	<0,0004
		40	0,0119			204	1,37
		41	6,91			206	25,15
In	49	113	4,23			207	21,11
		115	95,77			208	52,38
				U	92	234	0,005481
						235	0,714
						238	99,28

Le *Tableau 2* montre que le nombre d'isotopes et leur taux peuvent être très variables d'un élément à l'autre.

La détermination des isotopes de l'oxygène a eu une importance capitale, car c'est par rapport à sa masse atomique que sont calculées toutes les masses atomiques et moléculaires.

On conserva d'abord, pour les usages courants, l'unité des masses atomique et moléculaire égale à $^1/_{16}$ de la masse *moyenne* des atomes d'oxygène (*échelle chimique*), mais pour la masse d'atomes isolés, on prit pour unité de masse, le $^1/_{16}$ de la masse de l'atome de ^{16}O (*échelle physique*). Conformément à la composition isotopique de l'oxygène on prit l'unité de l'échelle chimique 1,000272 (ou 1,000275) fois plus grande que celle de l'échelle physique, c'est-à-dire que la masse d'un atome donné (ainsi que la masse atomique) exprimée dans les unités de l'échelle physique est 1,000272 (ou 1,000275) fois plus grande que celle exprimée dans les unités de l'échelle chimique.

La composition isotopique des éléments dans leurs états naturels se distingue par sa grande constance. Jusqu'à ces derniers temps la composition isotopique d'un élément donné se révélait identique pour diverses combinaisons naturelles, divers gisements et même pour les météorites. Toutefois, les expériences plus précises ont établi l'existence, dans certains cas, de différences très faibles mais mesurables. Ainsi, l'isotope ^{18}O est contenu dans l'oxygène des calcaires et des silicates en quantité un peu plus grande que dans l'oxygène de l'eau des océans, tandis que le carbone des calcaires contient plus de ^{13}C qu'on ne le trouve dans le carbone du CO_2 atmosphérique *. Comme les différences de taux d'isotopes sont insignifiantes, les variations de la composition isotopique n'influent que très faiblement sur la masse atomique. Les écarts de la masse atomique admise ne peuvent dépasser $\pm 0,0001$ pour l'oxygène, $\pm 0,00005$ pour le carbone, $\pm 0,00001$ pour l'hydrogène (en unités de masse atomique). Les plus grandes différences ont lieu pour le silicium ($\pm 0,001$), le bore ($\pm 0,003$) et le soufre ($\pm 0,003$). Quand on se livre, sur ces corps, à des études de grande précision, il convient de tenir compte de la provenance des produits utilisés.

Les différences de composition isotopique de l'oxygène ont une importance particulière. Ces différences montrent que la masse moyenne des atomes d'oxygène dépend quelque peu de la forme sous laquelle il existe dans la nature. Il a donc fallu choisir une autre unité de l'échelle des masses atomiques (et unifier en même temps l'echelle chimique et l'échelle physique). On a décidé de prendre, pour unité de l'échelle unifiée des masses atomiques, le $^1/_{12}$ de la masse de l'atome de l'isotope du carbone ^{12}C. Cette unité est

* La détermination des variations du taux d'isotope radioactif du carbone de masse 14 (et du potassium de masse 40) sert à évaluer l'âge des roches (et des trouvailles archéologiques).

1,000318 fois plus grande que l'unité de l'échelle physique et 1,000042 à 1,000046 fois plus grande que celle de l'échelle chimique (le dernier coefficient est moins déterminé car il dépend du choix de la composition isotopique de l'oxygène). La classification périodique présentée au début de cet ouvrage donne les nouvelles valeurs des masses atomiques des éléments.

Toutes ces différences de taux d'isotopes sont dues au fait que les propriétés des atomes dépendent non seulement de la charge du noyau mais aussi, dans une certaine mesure, de leur masse. Aussi, pour être rigoureux, les propriétés des isotopes quelconques d'un élément donné doivent être différentes, ne fût-ce que dans une faible mesure (*effet isotopique*).

§ 14. Isotopes de l'hydrogène. Comme cas particulier d'isotopie, considérons plus en détails les isotopes de l'hydrogène.

L'hydrogène a trois isotopes, dont deux sont stables et un radioactif. L'isotope léger (de masse 1) qui constitue 99,9844 % de l'hydrogène naturel et l'isotope lourd (de masse 2) appelé *hydrogène lourd*, qui n'en constitue que 0,0156 % sont stables. L'hydrogène lourd est aussi appelé *deutérium*, et son symbole chimique est D. L'hydrogène léger est parfois appelé *protium*. Le troisième isotope (de masse 3) est radioactif β et sa période est de 12,46 ans. A l'état naturel, il est engendré par l'action des rayons cosmiques. On le trouve dans l'eau en quantité négligeable (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-16} %). On peut l'obtenir artificiellement. Il est utilisé dans les études portant sur des atomes marqués et dans les réactions thermonucléaires. On l'appelle *tritium* et son symbole est T.

Tandis que les différences de masses relatives des isotopes de tous les éléments, à l'exception des plus légers, sont faibles, elles sont notables (de l'ordre de deux fois) pour les isotopes de l'hydrogène. Ceci explique les différences sensibles de leurs propriétés et facilite leur séparation. Les propriétés physiques se distinguent alors le plus et les propriétés chimiques accusent elles aussi certaines différences. Ainsi, dans l'électrolyse les molécules d'eau contenant l'isotope léger se dissocient plus facilement, tandis que celles contenant l'isotope lourd s'accumulent peu à peu dans la cuve électrolytique. Ceci permet de séparer complètement à plusieurs reprises les isotopes de l'hydrogène.

On a pu obtenir par synthèse des corps où le deutérium entre en combinaison à l'état pur (eau lourde D_2O, deutéroammoniac ND_3, deutérobenzène C_6D_6, etc.) et les étudier. Les propriétés de ces combinaisons se distinguent nettement, quoique faiblement, de celles des combinaisons correspondantes de l'isotope léger. Ainsi, l'eau lourde a une densité de 1,10 (un peu plus grande que celle de l'eau ordinaire), son point d'ébullition sous la pression

atmosphérique est de 101,42 °C et son point de congélation +3,82 °C, c'est-à-dire un peu plus haut que celui de l'eau ordinaire.

Les différences des propriétés chimiques des combinaisons des isotopes de l'hydrogène furent elles aussi étudiées expérimentalement.

A cause du rôle particulier joué par les noyaux des atomes d'hydrogène dans les réactions nucléaires, ils ont reçu des noms, tout comme les isotopes. On appelle *proton* (symbole p) le noyau de l'isotope léger de l'hydrogène, c'est-à-dire le corpuscule de masse 1 et de charge 1. Le noyau de l'atome de l'hydrogène lourd, c'est-à--dire le corpuscule de masse 2 et de charge 1, est appelé *deuton* (symbole d). Le noyau du tritium s'appelle *triton* (symbole t).

§ 15. Isotopes radioactifs. Les isotopes instables, c'est-à-dire ceux qui jouissent de la propriété de se désintégrer spontanément (isotopes radioactifs), se rencontrent également dans les combinaisons naturelles de certains éléments. Ainsi, tous les isotopes connus de quelques éléments lourds (Ra, Th, U et d'autres) sont radioactifs et se désintègrent plus ou moins vite. Dans les combinaisons naturelles de certains autres éléments (K, Rb, Sm) on trouve, à côté des isotopes stables, une quantité relativement faible d'isotopes pas tout à fait stables mais d'une durée de vie relativement grande.

En 1934, Frédéric et Irène Joliot-Curie découvrirent le phénomène de radioactivité artificielle. Par la suite, on a obtenu un très grand nombre de nouveaux isotopes; ils se sont tous avérés radioactifs. Aussi, le nombre total d'isotopes connus des divers éléments a très vite augmenté. Ainsi, si on a dénombré 280 isotopes des divers éléments dans les combinaisons naturelles, ce nombre a dû être porté à environ 1 400 pour tenir compte de ceux obtenus artificiellement et il continue à croître chaque année, à mesure qu'on crée de nouveaux isotopes.

Le *Tableau 3* rassemble les isotopes connus de certains éléments.

En particulier, on est parvenu à obtenir les isotopes des atomes dont les noyaux ont une charge égale à 43, 61, 85 et 87, et qui appartiennent à des éléments qui n'existent pas à l'état naturel. Tous ces isotopes sont radioactifs. Les éléments qui leur correspondent ont été appelés respectivement technécium (Tc), prométhium (Pm), astate (At) et francium (Fr). Leurs propriétés chimiques correspondent à leurs positions dans la classification périodique *.

* La notion de masse atomique moyenne (correspondant à un certain taux d'isotopes) ne s'applique évidemment pas à un élément qui n'existe pas à l'état naturel. Souvent, dans les tables de référence, on indique pour ces éléments non la masse atomique mais le nombre de masse des isotopes ayant la plus grande période (parmi les isotopes connus aujourd'hui).

Tableau 3

Isotopes connus de quelques éléments
(Les isotopes contenus dans les combinaisons naturelles sont marqués d'un astérisque)

Elément		Nombre de masse des isotopes
Z	symbole	
6	C	10, 11, 12 *, 13 *, 14, 15
11	Na	20, 21, 22, 23 *, 24, 25
26	Fe	52, 53, 54 *, 55, 56 *, 57 *, 58 *, 59, 60
38	Sr	81, 82, 83, 84 *, 85, 86 *, 87 *, 88 *, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 97
43	Tc	92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 105, 107
50	Sn	108, 111, 112 *, 113, 114 *, 115 *, 116 *, 117 *, 118 *, 119 *, 120 *, 121, 122 *, 123, 124 *, 125, 126, 127
53	I	120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127 *, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139
54	Xe	121, 122, 123, 124 *, 125, 126 *, 127, 128 *, 129 *, 130 *, 131 *, 132 *, 133, 134 *, 135, 136 *, 137, 138, 139, 140, 141, 143, 144
82	Pb	198, 199, 200, 201, 202 *, 203, 204 *, 205, 206 *, 207 *, 208 *, 209, 210, 211, 212, 214
90	Th	223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232 *, 233, 234, 235
92	U	227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234 *, 235 *, 236, 237, 238 *, 239, 240
94	Pu	232, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243
96	Cm	238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247
98	Cf	244, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253

On a aussi créé divers isotopes d'atomes dont les noyaux ont une charge supérieure à 92. Les nouveaux éléments artificiellement obtenus qui leur correspondent ont reçu l'appellation générale d'*éléments transuraniens*.

L'étude des transuraniens a permis d'établir qu'avec l'uranium et (dans une moindre mesure) le protactinium, le thorium et l'actinium, ils formaient une série d'éléments ayant des propriétés chimiques aussi voisines que, par exemple, les terres rares. On appela cette série d'éléments *actinides*, du nom du premier d'entre eux, l'actinium. La ressemblance de leurs propriétés chimiques montre que la construction de la sous-couche *f* de la 5ème couche a lieu dans

les atomes de ces éléments de manière semblable à celle de la sous-couche analogue de la 4ème couche dans les atomes des terres rares (lanthanides).

La différence des énergies de liaison des électrons des sous-couches $5f$ et $6d$ des atomes de ces éléments est à peu près inexistante, particulièrement pour Th et Pa. La fig. 8 montre les énergies nécessaires pour séparer l'électron le moins lié dans les atomes des éléments de ces sous-groupes.

Les énergies de liaison de ces éléctrons dans l'atome d'un élément donné se distinguent peu; aussi, pour certains élément,

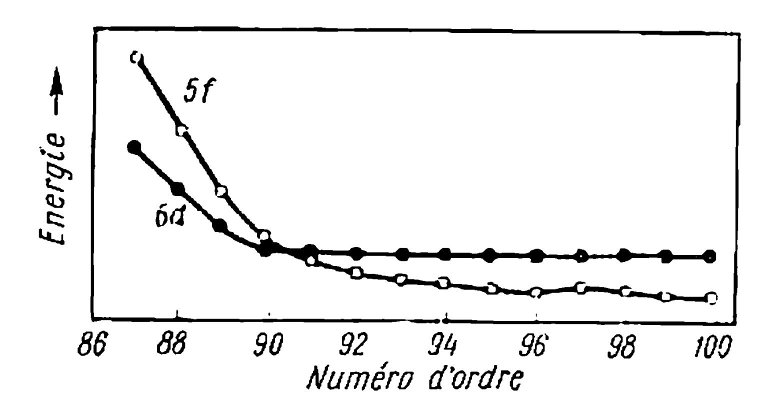


Fig. 8. Niveaux énergétiques des sous-couches d'électrons $5f$ et $6d$ dans les atomes des éléments transuraniens

la répartition des électrons entre les sous-groupes peut varier suivant l'état de valence ou même selon les conditions d'existence d'une combinaison donnée.

Les ions des actinides ont des dimensions plus importantes que les ions correspondants des lanthanides. Il en résulte que l'énergie de liaison des électrons $5f$ des actinides est plus faible que celle des électrons $4f$ des lanthanides et donc que les actinides passent plus facilement à un état d'oxydation plus grande.

La stabilité des noyaux atomiques des éléments transuraniens décroît rapidement avec l'augmentation de leur numéro atomique.

§ 16. Constitution des noyaux atomiques et leur énergie de formation. L'étude de la radioactivité a d'abord conduit à supposer que les noyaux des différents atomes étaient constitués de protons et d'électrons. Cette hypothèse fut longtemps admise par tous les savants. Toutefois, à la suite de l'étude des réactions nucléaires, de la découverte du neutron par Chadwick et de la possibilité de séparer le neutron du noyau atomique quelconque (à l'exception du proton), on fut amené à rejeter cette hypothèse. D. Ivanenko et E. Gapon (1932) et W. Heisenberg (la même année) élaborèrent

et fondèrent l'hypothèse suivant laquelle les *noyaux atomiques sont constitués de protons et de neutrons*, et ils proposèrent la théorie protono-neutronique des noyaux atomiques.

On appelle *neutron un corpuscule de masse presque égale à celle du proton, mais n'ayant pas de charge électrique*. A l'état libre, c'est-à-dire hors du noyau, les neutrons sont instables et étant radioactifs β, ils ont une période de 12,8 mn.

D'après la théorie protono-neutronique des noyaux atomiques, le nombre de protons dans un noyau est égal à la *charge Z du noyau* (quand on prend, comme d'habitude, pour unité la charge de l'électron), et la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons au *nombre de masse* A, c'est-à-dire à la masse de l'atome exprimée dans les unités de masse atomique et arrondie aux valeurs entières. Ainsi, le nombre de neutrons est égal à A — Z. Il s'ensuit en particulier que les *différents isotopes d'un élément donné ne se distinguent l'un de l'autre que par le nombre de neutrons du noyau, le nombre de protons étant le même*. Les deux sortes de corpuscules constitutives du noyau de l'atome, les protons et les neutrons, sont désignés par le même terme: les *nucléons*.

Plus tard (1942) cette théorie a été expérimentalement confirmée par les travaux de A. Jdanov, qui se servit de l'éventuelle désintégration complète de noyaux atomiques sous l'effet de rayons cosmiques pour déterminer le nombre de protons libérés par une telle désintégration (il établit ces résultats pour les noyaux des atomes d'argent et de brome).

Ce que nous savons de la composition isotopique des divers éléments, ainsi que l'étude des réactions nucléaires et de la radioactivité artificielle permet de conclure que le nombre de neutrons (A — Z) des noyaux atomiques stables est en relation avec le nombre de protons Z. La fig. 9 représente tous les isotopes stables, ainsi que les isotopes présentant une faible radioactivité α. La droite *OB* correspond à des atomes ayant un même nombre de neutrons et de protons. Les masses des atomes stables des éléments *légers* (de masse atomique inférieure à 42) sont numériquement à peu près doubles de la charge de leur noyau, par exemple ${}^{4}_{2}He$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{16}_{8}O$, ${}^{35}_{17}Cl$, ${}^{32}_{16}S$, ${}^{40}_{20}Ca$ c'est-à-dire que le *nombre de protons y est à peu près égal au nombre de neutrons* *.

Mais il est facile de voir (fig. 9) que cette relation n'est plus valable pour les atomes plus lourds et que le nombre de neutrons dans leurs noyaux devient supérieur au nombre de protons. Les neutrons sont plus nombreux, en particulier dans les éléments des dernières rangées de la classification périodique. Ainsi, le noyau

* L'indice supérieur désigne le nombre de masse de l'atome, l'indice inférieur la charge du noyau.

$^{238}_{92}U$ contient 92 protons et 146 neutrons, c'est-à-dire que le nombre de neutrons y est environ 1,6 fois supérieur à celui de protons

Les isotopes créés artificiellement (radioactifs) se seraient disposés fig. 9 des deux côtés de la bande des isotopes stables, les atomes

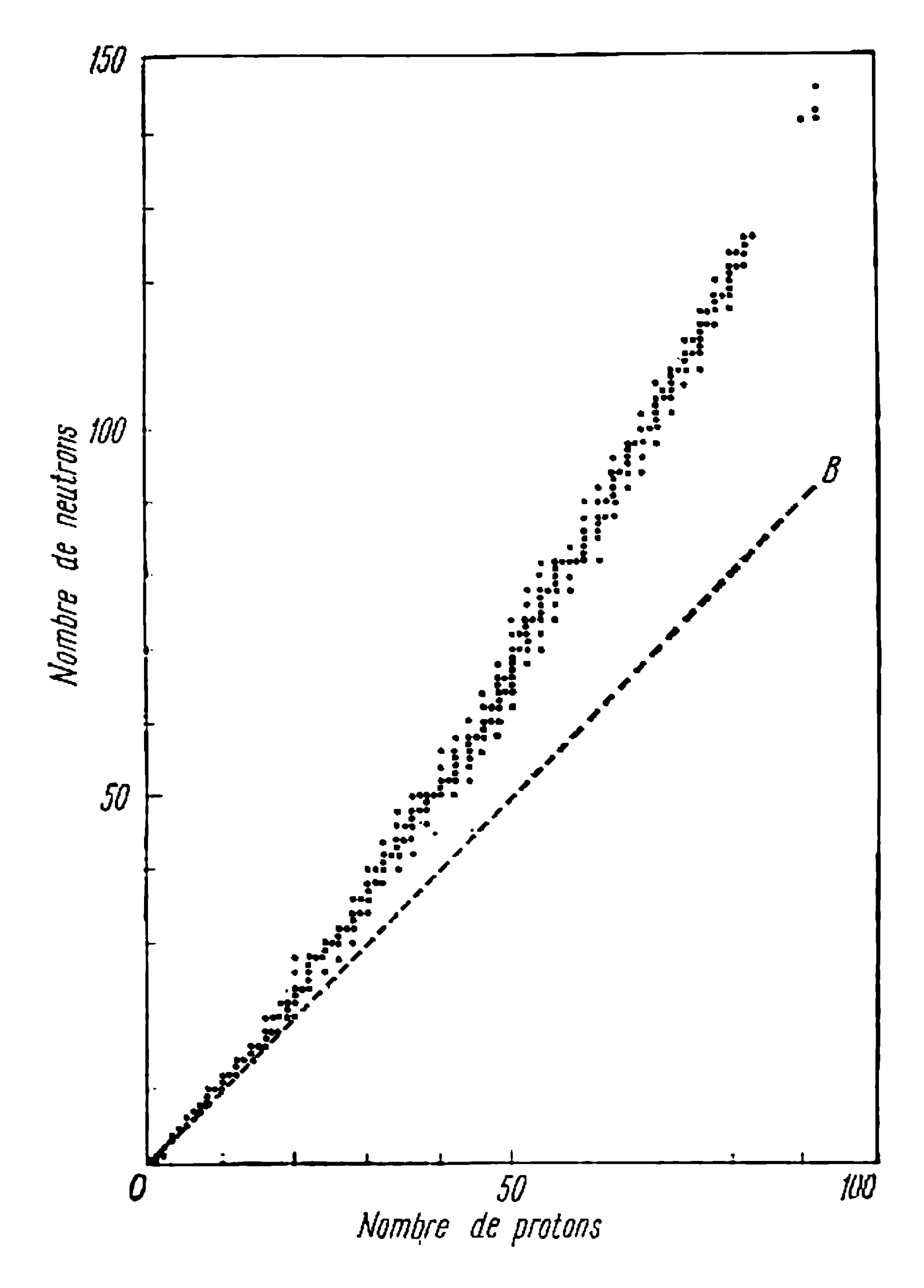


Fig. 9. Relation entre le nombre de neutrons et de protons dans les noyaux des atomes des isotopes stables et des isotopes ayant une faible radioactivité α

émetteurs d'électrons (radioactivité β^-) étant disposés à gauche et au-dessus de cette bande et les atomes émetteurs de positons (radioactivité β^+) à droite et au-dessous de cette bande (on appelle positons des corpuscules analogues aux électrons, mais qui ont une charge positive).

La formation de tout noyau atomique à partir de neutrons et de protons devrait toujours s'accompagner d'un dégagement d'énergie. L'énergie de formation des noyaux atomiques à partir de ces corpuscules ΔE_f s'appelle *énergie totale de liaison*, ou simplement énergie de liaison.

Comme le montrent les calculs, l'énergie totale de liaison des éléments moyens de la classification périodique, ceux dont les numéros atomiques vont de 30 à 80, est approximativement proportionnelle à la masse du noyau, elle représente 8,7 à 8 MeV * par unité de masse (*énergie de liaison spécifique*). Pour les éléments de

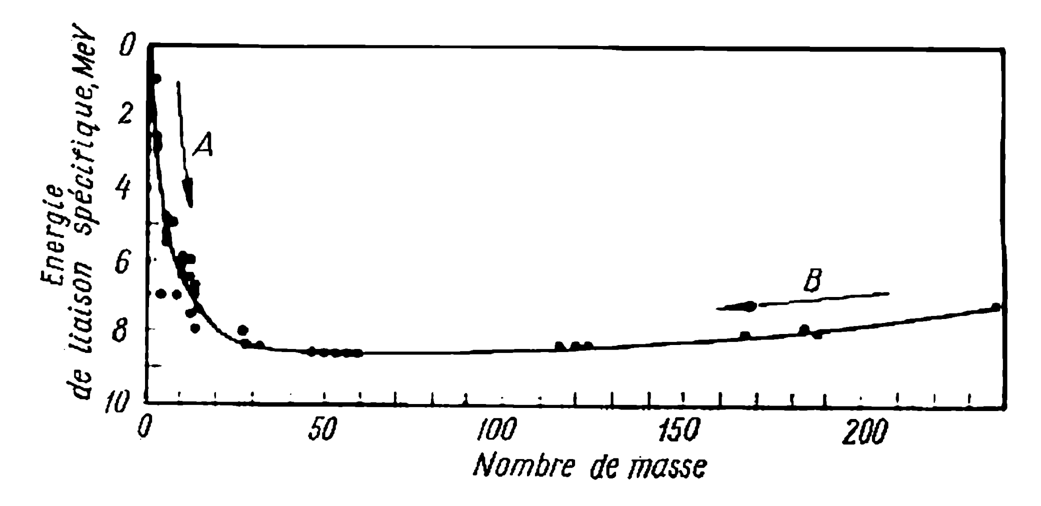


Fig. 10. Variation de l'énergie de liaison spécifique avec le nombre de masse

masses atomiques plus élevées la proportionnalité n'est plus respectée, et l'énergie de liaison spécifique tombe jusqu'à 7,5 MeV par unité de masse. La fig. 10 exprime sous une forme très schématique l'énergie de liaison spécifique des noyaux $\frac{\Delta E_f}{A}$ en fonction du nombre de masse A. On n'a pas tenu compte ici de l'influence des différences de charges des noyaux.

Aujourd'hui, on parle souvent de l'énergie obtenue par la *désintégration* de l'atome (ou plus exactement du noyau atomique), ce qui peut conduire à des représentations fausses.

En réalité, la *désintégration de tout noyau atomique en neutrons et protons exige une dépense d'énergie très importante, car la formation du noyau à partir de ces corpuscules est toujours accompagnée d'un dégagement d'énergie.*

Lors de la synthèse des noyaux atomiques dont l'énergie de liaison spécifique correspond au minimum de la courbe (fig. 10), c'est-à-dire lors des processus représentés par le déplacement dans

* Un mégaélectron-volt (MeV) est égal à 10^6 eV, c'est-à-dire 1 million d'électrons-volts.

le sens de la flèche A (fig. 10), la quantité d'énergie libérée (par unité de masse) est la plus importante (par exemple dans les réactions thermonucléaires).

Comme l'énergie de formation des noyaux lourds par unité de masse est plus faible que celle des éléments moyens, la *désintégration des noyaux atomiques des éléments lourds en noyaux des éléments moyens doit s'accompagner de la libération d'une quantité d'énergie* égale à la différence des énergies de formation, c'est-à-dire à peu près de 0,8 à 0,9 MeV par unité de masse (cf. fig. 10). Ceci est utilisé lors de la fission du noyau de l'atome d'uranium (le déplacement le long de la flèche B, fig. 10).

Les particularités des interactions des nucléons à l'intérieur du noyau expliquent les lois mentionnées, tant en ce qui concerne la constitution du noyau qu'en ce qui concerne son énergie de formation. Aujourd'hui, on considère que les interactions intenses entre protons et neutrons sont les forces intranucléaires essentielles. Dans ce cas les forces se manifestent à des distances de l'ordre de 10^{-12} cm et décroissent très rapidement avec la distance (elles sont inversement proportionnelles, non pas au carré de la distance, mais à une puissance beaucoup plus élevée de celle-ci). Il faut signaler de plus la répulsion mutuelle des protons à l'intérieur du noyau. Cette répulsion est exprimée par la loi de Coulomb et décroît beaucoup plus lentement avec l'augmentation de la distance. Il en resulte que dans les noyaux les plus lourds (par suite de leurs grandes dimensions), les forces d'attraction des corpuscules constitutifs diminuent, tandis que les répulsions mutuelles des protons s'avèrent être relativement plus grandes *. L'énergie de formation de ces noyaux à partir de neutrons et de protons n'augmente déjà plus proportionnellement à la masse mais plus lentement, aussi les noyaux lourds sont-ils moins stables. On voit que l'existence d'un excès de neutrons est très important pour les noyaux lourds, car la distance moyenne entre protons en est augmentée et leur répulsion mutuelle s'en trouve atténuée.

L'attraction entre nucléons dans le noyau aboutit à ce que les nucléons de la couche superficielle du noyau se trouvent dans une situation comparable à celle des molécules de la couche superficielle d'un liquide ; ils sont à l'origine d'une sorte de tension superficielle du noyau. Il en résulte que les déformations du noyau qu'entraîne une augmentation de sa surface, requièrent une dépense d'énergie ; les états les plus stables sont ceux où le noyau a une surface minimale.

* Le rayon r d'un noyau est approximativement proportionnel à la racine cubique de sa masse, c'est-à-dire que la densité des noyaux est à peu près constante. Dans certains cas, la formule suivante est valable : $r = 1{,}48\ A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ cm, où A est le nombre de masse.

CHAPITRE II

STRUCTURE DES MOLÉCULES ET NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE

§ 17. Introduction. Les problèmes de la liaison chimique dans la formation des molécules à partir d'atomes et ceux de la structure des molécules elles-mêmes sont parmi les plus importants de la chimie et ils retiennent depuis longtemps l'attention des chercheurs. Toutefois, tant que la nature complexe de l'atome n'était pas connue et que les atomes étaient tenus pour indivisibles, il était impossible d'atteindre à une juste compréhension de ces questions. Tout au long du siècle passé, un matériel expérimental très précieux fut accumulé et on fit d'importantes généralisations dont la signification physique ne se révéla que de nos jours. Il convient de citer en premier lieu l'introduction des notions d'équivalent chimique et de *valence*, caractéristique numérique formelle de l'aptitude des atomes d'un élément donné à entrer en combinaison avec tel nombre déterminé d'atomes d'un autre élément.

L'étude des processus d'électrolyse (dans la première moitié du siècle dernier) a rendu possible l'hypothèse d'une nature électrique des forces de valence (Berzelius), ainsi que celle d'une distinction des valences suivant leurs signes. Il était naturel, compte tenu du comportement des éléments dans l'électrolyse, d'associer aux éléments qui apparaissaient à l'anode (oxygène ou chlore) une charge négative, et par conséquent une valence négative, tandis que les éléments apparaissant à la cathode (hydrogène, métaux) étaient au contraire doués d'une charge et d'une valence positives. Berzelius tenta opiniâtrement d'étendre ces considérations à toutes les combinaisons. Mais une telle démarche se révélait fausse la plupart du temps pour les composés organiques, et au lieu de cette théorie dualiste, une théorie unitaire de la valence prit place en chimie organique. Elle était fondée sur le concept d'une valence constante, propre aux éléments fondamentaux de la chimie organique: carbone (4), hydrogène (1), oxygène (2), etc., sans distinction de signe; une possibilité de variation de la valeur de la valence (3 ou 5) ne fut admise que pour l'azote. Ainsi, à la fin des années 50 du XIXe siècle, Kekule, Kolbe et Couper émirent l'hypothèse que le carbone est d'habitude quadrivalent et que ses atomes peuvent s'unir pour former les chaînes. Le savant russe A. Boutlérov élabora à cette époque une théorie structurelle qui rendit possible le rapide développement de la chimie organique. Elle expliquait le phénomè-

ne d'isomérie et précisait le rôle du nombre et du type des atomes constituant une molécule et aussi celui de leurs interactions.

A. Boutlérov a rejeté l'affirmation selon laquelle on ne saurait pas comprendre la structure interne des particules d'un corps; il a montré que les molécules des composés organiques n'étaient pas de simples réunions d'atomes accusant une variation continue de leurs dispositions mutuelles, que les molécules de chaque sorte donnée représentaient une combinaison d'atomes ayant des positions déterminées (ou une combinaison de liaisons). Il établit que les molécules qui se distinguaient par la disposition de leurs atomes devaient avoir des propriétés quelque peu différentes et appartenir à des substances différentes (phénomène d'isomérie); à chaque composé organique il correspond une formule rationnelle et une seule, et une telle formule doit rendre compte non seulement de la sorte et du nombre d'atomes contenus dans la molécule, mais aussi de leurs dispositions mutuelles (de leurs liaisons). De plus, A. Boutlérov mit l'accent sur l'existence des influences réciproques des atomes directement liés les uns aux autres, ainsi que sur celles des atomes liés par des atomes intermédiaires.

La théorie de la structure des composés organiques de Boutlérov a été développée par la suite, et en premier lieu dans les travaux de V. Markovnikov.

A cette époque, il n'était pas encore possible de comprendre le mécanisme des processus chimiques et celui de la formation de molécules à partir des atomes. Ce n'est qu'avec le progrès des connaissances de la structure de l'atome qu'il fut possible d'arriver à des conceptions plus justes des processus de combinaisons d'atomes dans les molécules et de la structure des molécules elles-mêmes.

Déjà à la fin du XIXe siècle, l'existence d'au moins deux types de liaisons chimiques était un fait universellement admis. Ils correspondaient à deux types de combinaisons chimiques. Il fut établi que dans les combinaisons de l'un des types, les atomes formant des molécules avaient des charges de signes opposés et que dans celles de l'autre, les atomes restaient neutres. Les premières combinaisons ont été appelées *hétéropolaires*, les secondes *homopolaires*. De nos jours, les liaisons correspondant aux combinaisons du premier type sont dites *ioniques* (ou encore *électrovalentes*), celles du second type *covalentes*. Il faut ajouter que dans ce domaine la terminologie et la délimitation des concepts ne sont pas encore tout à fait arrêtées. (Il existe encore d'autres types de liaison entre les atomes. Cf. §§ 24 et 25.)

La liaison chimique s'établit dans la plupart des cas à la suite de tel ou tel réarrangement d'électrons des atomes en interaction. Les formes les plus importantes que prennent ces réarrangements sont: 1) le passage d'un ou plusieurs électrons d'un atome à l'autre;

2) le déplacement des électrons dans la direction de l'un des atomes, le plus souvent avec formation de paires d'électrons communes aux atomes en interaction et qui lient ces derniers entre eux. La stabilité relative des liaisons des électrons avec les différents atomes et l'aptitude de ceux-ci à capter de nouveaux électrons jouent un rôle déterminant dans ces processus.

§ 18. Formation de la liaison chimique. Pour déterminer le résultat d'un réarrangement possible des électrons, il est essentiel de comparer l'aptitude des atomes en interaction à capter ou à perdre des électrons. La grandeur qui caractérise quantitativement cette aptitude pour un atome se trouvant dans une molécule stable s'appelle *électronégativité de l'élément.*

S'il y a une très grande différence d'électronégativité de deux éléments, la liaison entre atomes a un caractère ionique. S'il n'y a aucune différence, leur liaison sera non polaire et dans les cas intermédiaires, elle sera polaire. Le fluor est l'élément le plus électronégatif, ensuite vient l'oxygène, etc. Le césium et le rubidium sont les moins électronégatifs.

On peut représenter le schéma de la *liaison ionique typique* de la façon suivante. L'un des atomes en interaction fait passer à l'autre (ou aux autres) un ou plusieurs de ses électrons, ce qui a pour résultat de transformer les atomes en ions, qui s'attirent par suite des signes opposés de leurs charges et forment une molécule (ou un cristal).

La *liaison covalente* est caractérisée par la mise en commun par chacun des atomes en interaction d'un ou plusieurs électrons, qui forment ainsi une ou plusieurs paires électroniques, maintenant la liaison entre les atomes.

La liaison ionique à l'état pur ne peut avoir lieu qu'entre les atomes d'éléments dont les électronégativités sont très différentes, tandis que la liaison covalente non polaire se forme lorsque les atomes en interaction appartiennent à des éléments d'électronégativités égales ou très voisines. Dans les autres cas, le doublet électronique unissant les atomes ne leur appartiendra pas dans une mesure égale. Il sera, dans une certaine mesure, comme déplacé vers l'un d'eux, ou, plus exactement, les électrons de ce doublet appartiendront en moyenne dans le temps plus à l'un des atomes qu'à l'autre, c'est-à-dire qu'ils seront plus souvent rapprochés de l'un d'eux. Cette liaison est dite *polaire.*

Quand une liaison ionique s'établit, l'électron capté par l'atome forme généralement un doublet électronique avec un électron célibataire de l'atome donné, aussi peut-on dire que

la liaison chimique est le plus souvent réalisée par la formation d'un doublet électronique. En fonction des électronégativités des

éléments en jeu, le doublet peut soit se trouver complètement dans l'un des atomes (liaison ionique), soit être commun aux atomes au même degré (liaison non polaire), soit se trouver dans un état intermédiaire (liaison polaire).

Lors de l'établissement d'une liaison quelconque par un atome donné, les électrons les moins solidement retenus dans l'atome participent le plus facilement à cette liaison. Il en résulte que la réalisation d'une liaison mettant en jeu des électrons *p* est accompagnée, dans des conditions semblables, d'une plus grande libération d'énergie que la formation d'une liaison à l'aide des électrons *s* de la même couche.

Quand des électrons *s* et *p* participent en même temps à l'établissement des liaisons valentes d'un atome donné, la différence qui existe entre eux n'est pas conservée et ils interagissent de la même façon. On assiste à une *hybridation des liaisons*. Ainsi, pour BCl_3 les trois liaisons B—Cl sont équivalentes et ont une même énergie de formation, quoiqu'elles soient le fait d'électrons *s* et d'électrons *p* de l'atome de bore *.

§ 19. Liaison ionique. Les liaisons ioniques les plus typiques s'établissent lors de l'interaction de l'élément le plus électronégatif, le fluor, avec ceux qui le sont le moins, le césium, le rubidium ou le potassium. Toutefois, nous examinerons la liaison ionique en prenant pour exemple le composé NaCl, mieux étudié, où la liaison est aussi presque purement ionique.

L'atome de sodium a un électron qui lui est très faiblement lié et l'atome de chlore non seulement retient bien ses électrons, mais encore a une assez puissante affinité pour les autres électrons. En d'autres termes, l'électronégativité du chlore est beaucoup plus grande que celle du sodium. Aussi, dans leurs interactions, un électron passe de l'atome de sodium dans l'atome de chlore et les ions Na^+ et Cl^- se forment. Ils sont de signes opposés et de leur attraction naît une molécule de NaCl.

Quel nombre d'électrons un atome d'un élément donné peut-il donner ou recevoir dans une telle interaction? Le résultat le plus probable d'une interaction est le suivant: l'atome capte le nombre d'électrons nécessaire pour acquérir une couche électronique stable, semblable à celle qu'ont les *atomes des gaz inertes*. En effet, l'inertie chimique de ces éléments est définie par leur inaptitude à former des combinaisons stables avec les autres éléments. Elle résulte précisément de ce que la structure des couches électroniques de leurs atomes à l'état libre est plus stable que n'importe quelle autre

* Les corpuscules en interaction dans un processus donné qui perdent des électrons sont dits *donneurs*, ceux qui les captent sont dits *accepteurs*.

structure qui pourrait se former dans leurs interactions avec d'autres atomes.

Ainsi, lors de la formation des combinaisons, les atomes de tous les éléments du sous-groupe principal du premier groupe de la classification périodique, ayant un électron excédentaire par rapport aux atomes des gaz inertes, se séparent de cet électron ; les atomes des éléments du sous-groupe principal du deuxième groupe perdent deux électrons, ceux du troisième trois, en passant respectivement à l'état d'ions à une, deux et trois charges positives. Inversement, il manque aux atomes des éléments des sous-groupes principaux des septième et sixième groupes, respectivement un et deux électrons

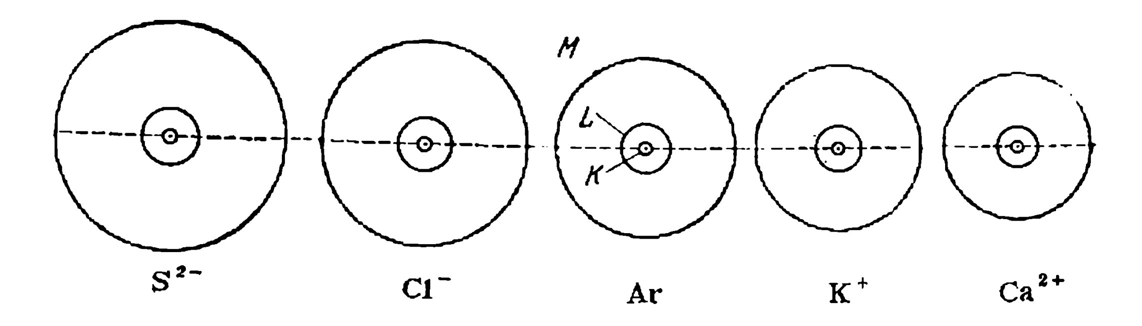


Fig. 11. Schéma des couches électroniques de l'atome d'argon et des ions calcium, potassium, chlore et soufre

pour avoir des couches électroniques de structure semblable à celles des atomes des gaz inertes. Par conséquent, ils tendront à saturer leur couche électronique externe en s'attachant de nouveaux électrons, et passeront ainsi à l'état d'ions chargés négativement.

La liaison ionique typique ne se forme que dans le cas d'interactions entre les éléments des groupes extrêmes du système périodique (le premier et le septième), puisque la différence de leur électronégativité est maximale. Pour les groupes centraux cette différence s'atténue progressivement. De plus on a un gain d'énergie plus faible lors de la perte ou de la capture des deuxième et troisième électrons, ce qui nuit à la séparation de l'électron avec son atome d'origine et donc au caractère ionique de la liaison.

Fait significatif, même dans la molécule de NaCl (à l'état gazeux), la charge effective des ions sodium et des ions chlore est égale à environ 0,8 de charge de l'électron. Il n'existe sans doute pas d'ions de la molécule, dont la charge efficace atteigne $2e$.

La fig. 11 représente schématiquement les structures des couches électroniques de l'atome d'argon, des ions potassium et calcium positifs et des ions chlore et soufre négatifs. La comparaison de ces structures montre clairement leur analogie. Toutes ces couches contiennent le même nombre d'électrons (18) qui se répartissent identi-

quement entre les premières, deuxièmes et troisièmes couches K, L et M (2, 8 et 8 électrons) ; ces atomes et ces ions se distinguent principalement par la charge de leurs noyaux. Il s'ensuit que lors du passage du soufre au calcium, à mesure que la charge du noyau augmente, l'attraction qu'il exerce sur les électrons devient plus forte, ce qui entraîne une diminution des dimensions de l'ion et un renforcement de la rigidité de ses couches électroniques.

De même les ions F^-, Na^+, Mg^{2+} ont des couches électroniques analogues à celles de l'atome de néon *.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que les propriétés des éléments des sous-groupes principaux du système périodique. Les éléments des sous-groupes secondaires des 1er et 2ème groupes sont pour l'essentiel semblables à ceux qu'on vient d'examiner. Ceux du 3ème au 8ème groupe conservent des propriétés métalliques, par suite de l'existence dans leurs atomes d'électrons faiblement liés (puisque la saturation de leurs sous-couches *d* ne provoque pas de renforcement notable de l'énergie de liaison). Toutefois, les éléments des sous-groupes secondaires du 3ème au 7ème groupe peuvent avoir des états de valence (au degré d'oxydation maximum) dans lesquels ils deviennent analogues aux éléments correspondants des sous-groupes principaux. On n'a pas encore établi lesquelles des structures des couches électroniques sont les plus stables pour ces éléments dans différents cas.

Il est nécessaire de souligner que dans la liaison ionique les atomes en interaction assument des fonctions différentes, l'un d'eux perd des électrons, l'autre les accapare, c'est-à-dire que l'un passe à l'état d'ion positif et l'autre à l'état d'ion négatif. Ceci correspond au signe des valences respectives des éléments de la combinaison. Ainsi apparaît le sens physique de ces notions introduites empiriquement autrefois.

Chose caractéristique, les éléments de la combinaison à liaison purement ionique sont, pour n'importe quel état de cette combinaison, à l'état d'ions et non d'atomes neutres. Par exemple, le chlorure de sodium est composé d'ions sodium et d'ions chlore, tant à l'état cristallin du sel de cuisine qu'à l'état fondu ou gazeux, en solution dans l'eau ou dans un solvant quelconque, et chaque molécule de NaCl contient à l'état gazeux un ion sodium et un ion chlore.

Les considérations sur la liaison ionique que nous développons ici ont été pour l'essentiel proposées en 1916 par Kossel (il est vrai

* La grande stabilité de toutes ces structures est confirmée, en particulier, par le fait qu'à l'état naturel, les atomes de ces éléments se trouvent principalement à l'état d'ions ayant cette structure électronique (NaCl, KCl, $CaCO_3$, $MgCl_2$, silicates des métaux correspondants, etc.).

que ce dernier ne tenait pas compte de l'atténuation possible du caractère ionique des liaisons) et développées par Bohr.

Il ne faut pas considérer les ions des molécules comme des systèmes absolument rigides et invariables. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les électrons et le noyau atomique sollicités dans des sens contraires se déplacent quelque peu. Ainsi, les ions, les atomes neutres et les molécules sont susceptibles de se déformer. Cette déformation est d'autant plus sensible dans les couches électroniques externes que les électrons y sont plus faiblement liés au noyau atomique.

Ce dernier phénomène s'appelle *polarisation des ions*. L'aptitude d'un ion à se polariser est caractérisée par une grandeur appelée *polarisabilité* de l'ion ; celle-ci sera d'autant plus élevée que les électrons seront moins retenus dans l'atome. Elle est plus forte pour les ions négatifs (Cl^-, Br^-, O^{2-}, etc.) et plus faible pour les ions positifs (Na^+, K^+, Ca^{2+}, etc.), ce qu'il est facile de voir en comparant les schémas électroniques de la fig. 11.

Il convient d'indiquer que la polarisation d'un ion donné peut être provoquée non seulement par un champ extérieur mais aussi par les champs électriques des ions voisins. Les déplacements continus des ions rendent ces interactions très variables dans le temps.

§ 20. Liaison covalente. La nature de la liaison covalente (ou atomique) est notablement plus complexe que celle de la liaison ionique. Elle est caractérisée par la mise en commun d'électrons par les deux atomes en interaction. Une étude théorique rigoureuse de cette liaison ne peut se faire qu'à l'aide de la mécanique quantique. Nous nous bornerons à la décrire qualitativement.

Quoique la liaison covalente soit habituellement réalisée par la formation d'un doublet électronique, on connaît des cas particuliers où elle est le fait d'un ou de trois électrons. Ce dernier phénomène a lieu, par exemple, pour l'ion de la molécule d'hydrogène H_2^+ qu'on peut observer au spectroscope et qu'on connaît relativement bien aujourd'hui. Cet ion a une énergie de liaison de 60 kcal, la distance entre les noyaux étant de 1,06 Å. Il ne contient qu'un seul électron et pourtant c'est cet électron qui établit la liaison internucléaire.

La liaison covalente repose sur le fait que chacun des électrons qui participent à l'établissement de la liaison se trouve, à certains moments, entre les noyaux des atomes liés. Il est attiré par chacun d'eux en même temps qu'il les attire tous les deux à lui et les réunit en un seul système. Ce n'est pas là, bien sûr, l'unique facteur qui entre en jeu dans l'établissement de la liaison entre les atomes, mais c'est un facteur très important.

La mécanique quantique montre que lorsque la liaison entre les atomes s'établit à l'aide d'électrons *s*, il est nécessaire pour qu'elle ait lieu que les moments magnétiques des électrons soient de directions opposées. Ceci se traduit par la condition que les spins des électrons doivent être de signes opposés. (Dans ce cas, on parle de *spins antiparallèles*; dans le cas contraire, on dit qu'ils sont *parallèles*.)

Pour les spins antiparallèles la densité du nuage électronique est plus grande dans l'espace entre des noyaux atomiques liés. Une telle méthode de l'étude de la liaison de deux atomes est utilisée aussi bien pour les molécules diatomiques que pour les liaisons covalentes dans les molécules polyatomiques. Dans ce cas à toute liaison simple correspond un doublet électronique. Parallèlement à cette méthode on se sert actuellement de la méthode d'orbites moléculaires lorsque l'apparition d'une liaison chimique est envisagée comme le résultat du mouvement de l'ensemble d'électrons dans le champ d'action de tous les noyaux atomiques et de tous les électrons de la molécule donnée.

On admet, au cas particulier, que la fonction exprimant l'état de l'électron pour une liaison donnée peut être formulée comme la combinaison linéaire des fonctions qui reflètent son état dans les atomes correspondants (méthode CLOA — combinaison linéaire des orbites atomiques).

Examinons dans le cas général les lois et les propriétés fondamentales de la liaison covalente. Comme il est admis de le faire dans l'étude de cette liaison, nous allons désigner le noyau de l'atome et toutes ses couches électroniques, excepté la couche externe, par le symbole de l'élément auquel il appartient; le nombre d'électrons de la couche externe sera représenté par un nombre correspondant de points disposés autour du symbole. Voici quelques exemples:

$$\mathrm{Li}^{\bullet} \quad :\!\mathrm{C}\!: \quad :\!\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{\mathrm{Cl}}}\!^{\bullet}$$

Le nombre d'électrons qu'un atome d'un élément donné peut donner pour former des liaisons avec d'autres atomes, et donc sa valence sont conditionnés par le fait que la couche externe est la plus stable quand elle contient huit électrons (*octet d'électrons*), exception faite pour la première couche (cas de l'hydrogène) qui est saturée par deux électrons. De plus, on doit considérer les paires électroniques qui lient deux atomes comme appartenant en commun aux deux atomes (aussi bien à l'un qu'à l'autre), ce qu'on représente schématiquement, pour le chlore, par exemple, par:

$$:\!\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{\mathrm{Cl}}}\!:\!\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{\mathrm{Cl}}}\!:$$

La liaison covalente est la plus répandue dans la chimie organique. Ecrivons par exemple les formules de certaines molécules liées par covalence:

```
          H       H H         H              H H
          ..      .. ..       .. ..          .. .. ..
H:H     H:C:H   H:C:C:H     H:C:Cl:        H:C:C:O:H
          ..      .. ..       .. ..          .. .. ..
          H       H H         H              H H
hydrogène méthane  éthane   chlorure de méthyle  alcool éthylique
```

Il faut toutefois remarquer que seules les molécules des trois premiers composés ne contiennent pas de liaisons polaires. Les molécules des deux derniers composés comprennent des liaisons polaires covalentes. (La flèche indique le sens du déplacement des électrons.)

$$C \rightarrow Cl, \quad C \rightarrow O, \quad O \leftarrow H$$

La liaison covalente est polaire dans les cas où les atomes en interaction ont des électronégativités différentes, mais lorsque cette différence n'est pas suffisante pour que la liaison soit purement ionique.

Divers degrés des liaisons polaires sont possibles. Toutefois, il n'existe pas de passage continu, comme il peut sembler à première vue: dans la nature, il n'y a pas de sauts, *précisément parce qu*'elle est entièrement faite de sauts. Deux combinaisons quelconques, même les plus voisines, se distinguent pour la polarité de leur liaison par une certaine grandeur finie, c'est-à-dire que le passage ne se fait pas de façon continue mais par un saut.

Dans la liaison polaire, le nuage électronique du doublet électronique n'est pas disposé symétriquement par rapport aux deux atomes liés, comme dans la liaison non polaire; il n'est pas non plus accaparé par l'un des atomes, comme dans la liaison ionique.

En liant les deux atomes, ce nuage accuse la plus grande densité près de l'un d'eux, c'est-à-dire qu'il se déplace plus au moins sensiblement vers l'un des atomes. Ainsi, dans la molécule HCl, le doublet électronique s'intègre en majeure partie à l'atome de chlore: aussi, celui-ci acquiert une certaine charge négative, tandis que l'atome d'hydrogène devient positif. La disposition asymétrique du doublet électronique dans la molécule HCl provoque un plus grand dégagement d'énergie lors de sa formation que dans le cas où cette disposition est symétrique ou lorsque le doublet électronique est complètement accaparé par le chlore. Ceci explique la formation d'une telle molécule et sa grande stabilité.

La liaison polaire est principalement caractérisée par le degré de dissymétrie de la disposition du doublet électronique. Celui-ci est déterminé tout d'abord par la différence d'électronégativité des éléments. Plus cette différence est grande, moins symétriquement

se dispose le nuage électronique, et donc plus la liaison est polaire. Il est facile de se rendre compte que la polarité de la liaison entre deux atomes de deux éléments donnés dépend aussi de l'état de valence; ainsi, pour les différents oxydes de soufre (SO_2, SO_3, etc.), elle ne sera pas la même. La polarité de la liaison de deux atomes donnés dépend enfin de la nature des autres atomes auxquels ils sont liés. Ceci résulte de l'influence que peuvent exercer sur eux les autres atomes contenus dans la molécule.

Une liaison double est réalisée par deux paires d'électrons, une liaison triple par trois paires. On représente ci-dessous les structures de quelques molécules comprenant des liaisons doubles ou triples:

```
H  H       H  O  H
..  ..     ..  ::  ..
C::C     H:C:C:C:H
..  ..     ..      ..
H  H       H      H          H:C:::C:H        :N:::N:
éthylène      acétone             acétylène
```

Il est évident que le trait de valence, employé dans les notations classiques en chimie organique correspond à un doublet électronique de la liaison covalente.

Le rôle des doublets et des octets électroniques dans l'établissement de liaisons covalentes entre atomes a été mis en lumière en premier lieu par les travaux de Lewis, en 1916. L'interprétation de leur mécanisme, fondée sur les méthodes de la mécanique quantique est due à Heitler et London et date de 1927. Elle peut être exposée sous une forme qualitative de la façon suivante.

Seuls les électrons célibataires sont aptes à établir une liaison covalente. Aussi, la formation des combinaisons de valences supérieures exige souvent une excitation énergétique de l'atome avec passage d'un électron à un sous-niveau plus élevé. L'atome libre de carbone par exemple à l'état normal contient des électrons $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Lors de la constitution des combinaisons dans lesquelles le carbone est quadrivalent, l'un des électrons $2s$ de l'atome passe au sous-niveau $2p$, de sorte que la répartition des électrons devient $1s^2$, $2s$, $2p^3$, et quatre électrons célibataires apparaissent. L'énergie dépensée dans cette excitation peut être compensée lors de la formation des liaisons de valence.

Si un atome de carbone n'a pas de liaisons multiples (doubles ou triples), chacun des quatre électrons de valence ($2s$, $2p^3$) forme un doublet électronique avec un électron d'un atome en interaction. De plus, par suite de l'*hybridation des liaisons* (§ 18) tous les quatre électrons deviennent équivalents (et se répartissent symétriquement dans l'espace si les substituants des liaisons sont identiques). Ces liaisons sont dites *liaisons* σ.

Lors de l'établissement de liaisons multiples l'état de l'atome de carbone varie essentiellement, et ces changements ne sont pas les mêmes suivant qu'il s'agit de liaisons doubles ou triples. On sait que la formation de liaisons multiples s'accompagne d'un grand dégagement d'énergie. Les atomes de carbone réunis par une liaison multiple se disposent à des distances inférieures; ce sont les électrons les plus facilement polarisables, c'est-à-dire les plus faiblement liés dans la molécule, qui forment de telles liaisons. Une molécule peut se rattacher sur une liaison multiple à plusieurs autres atomes, manifestant ainsi, comme on dit, sa *non-saturation*. Les résultats de la mécanique quantique permettent de montrer, en recourant à quelques hypothèses supplémentaires,

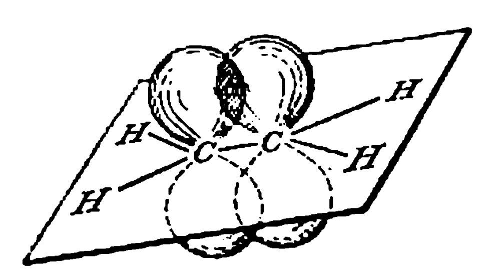


Fig. 12. Disposition des nuages électroniques des électrons dans la molécule d'éthylène

qu'un doublet électronique établit dans ce cas également une liaison σ. Les autres électrons sont plus lâchement liés et se polarisent facilement. On les appelle *électrons* π et les liaisons qu'ils forment *liaisons* π. Chaque liaison π s'établit par une paire d'électrons π. Le nuage électronique de chaque électron π a la forme d'un huit et est disposé perpendiculairement à la ligne qui joint les atomes liés, comme le montre la fig. 12 dans le cas de l'éthylène. Ainsi, on considère que la liaison double entre les atomes de carbone est formée d'une liaison σ et d'une liaison π, et la liaison triple d'une liaison σ et de deux liaisons π (constituées par deux paires d'électrons π).

On utilise les mêmes notions pour expliquer la nature des liaisons multiples entre les atomes d'autres éléments et, en particulier, entre des atomes différents, par exemple, entre ceux du groupe carbonyle $>C{=}O$. Cependant, dans ces derniers cas, les électrons de la liaison π, étant plus sujets à la polarisation, peuvent se déplacer vers un des atomes, ce qui provoque la polarisation de la liaison.

La théorie des liaisons multiples développée à partir des notions de liaisons σ et π est très répandue, mais elle n'est par la seule possible.

Les liaisons covalentes peuvent être formées par une paire d'électrons représentée par une des particules en interaction (atome, ion ou molécule). Ce sont des liaisons par coordinence ou accepteur-donneur. On appelle *donneur* la particule qui représente la paire électronique, tandis que la particule avec laquelle s'effectue la liaison est dite *accepteur*. Toute particule dont le niveau énergétique extérieur a un doublet électronique ne participant pas à la formation d'une autre liaison (paire d'électrons non séparée) peut être donneur. Dans la plupart des cas ce sont des molécules possédant

les atomes de N, O, F, Cl. Par contre, les particules ayant des niveaux électroniques non saturés, peuvent être accepteurs. C'est souvent le cas des atomes des métaux de transition possédant les sous-couches *d* libres.

Les liaisons par coordinence peuvent s'exercer entre les molécules dont tous les atomes ont des valences saturées et qui ne contiennent pas d'électrons non couplés. De telles liaisons sont très répandues dans les combinaisons du type: $NH_3 + BF_3 \rightarrow \rightarrow NH_3BF_3$, dans les hydrates cristallisés des sels ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) et dans d'autres composés pareils. Leur stabilité peut égaler celle des liaisons covalentes ordinaires.

§ 21*. Les influences mutuelles des atomes. Les travaux de A. Boutlérov (1861) révélèrent pour la première fois que les propriétés des atomes constituant la molécule d'une quelconque combinaison différaient de celles que ces atomes avaient à l'état libre. Cela signifiait que les atomes s'influençaient mutuellement en modifiant leurs propriétés l'un l'autre. Ces idées furent développées par V. Markovnikov qui montra que ces influences mutuelles n'étaient pas seulement le fait d'atomes liés directement, mais aussi de ceux réunis par l'intermédiaire d'autres atomes. Toutefois, dans ce dernier cas, l'influence mutuelle des atomes est d'autant plus faible qu'il y a entre eux d'atomes intermédiaires.

Aujourd'hui, dans le cadre des conceptions de la théorie électronique de la valence, il est évident que l'état et les propriétés d'un atome donné dépendent de la nature des atomes qui lui sont liés. L'état de l'atome de chlore et ses propriétés ne sont pas les mêmes dans les molécules de chlorure d'hydrogène, de chlorure de sodium ou encore de chloroforme.

L'énergie de liaison entre deux atomes donnés dépend elle aussi de la sorte et de la nature des atomes qui leur sont liés, directement ou par l'intermédiaire d'autres atomes.

Cette dépendance peut être, dans une certaine mesure, illustrée par les valeurs des énergies nécessaires pour arracher l'atome d'hydrogène à différents radicaux d'hydrocarbures (*Tableau 4*). Ces valeurs sont obtenues à partir de l'étude cinétique des réactions de décomposition thermique des hydrocarbures correspondants. Pour chacun de ces types de liaison l'énergie peut varier très fortement en fonction de la forme du radical (même si on se borne aux radicaux d'hydrocarbures).

La nature de la liaison entre deux atomes donnés peut, elle aussi, être modifiée sous l'influence des autres atomes auxquels ils sont liés. Par exemple la liaison C—C, non polaire chez les hydrocarbures saturés, devient légèrement polaire dans la molécule $H_3C—CCl_3$, car les atomes de chlore attirant dans une certaine

Tableau 4

Valeurs probables de l'énergie d'arrachement (kcal/mole) de l'atome d'hydrogène dans divers hydrocarbures

Radical auquel l'atome d'hydrogène est lié	Energie d'arrachement de l'atome d'hydrogène	Radical auquel l'atome d'hydrogène est lié	Energie d'arrachement de l'atome d'hydrogène
$CH_3—$	102	$CH_2=CH—$	102
$CH_3CH_2—$	97	$CH_2=CH—CH_2—$	77
$(CH_3)_2CH—$	89	$CH\equiv C—$	121
$(CH_3)_3C—$	89	$C_6H_5—$	102
n-$C_3H_7—$	95	$C_6H_5CH_2—$	77,5-83
n-$C_4H_9—$	94		

mesure les doublets électroniques qui les lient à un atome de carbone, rendent ce dernier plus *électrophile*. Celui-ci s'attire donc quelque peu le doublet électronique qui le lie à l'autre atome de carbone. Ce phénomène se manifeste également, quoique très atténué, dans les liaisons C—H du groupe méthyle. De telles influences sont toujours réciproques. Dans le cas considéré, la polarité de chaque liaison C—Cl change sous l'influence de deux autres atomes de chlore rattachés au même atome de carbone, puisque l'accaparement de la deuxième et de la troisième paire d'électrons requiert une plus grande dépense d'énergie.

De façon analogue, la liaison C—H est presque non polaire par elle-même; par suite du caractère électrophile des groupes CCl_3 et C_6Cl_5 elle devient, dans des molécules telles que $CHCl_3$ ou C_6HCl_5, polaire à tel point que l'atome d'hydrogène commence à se comporter comme s'il était lié à un atome d'un élément fortement électronégatif.

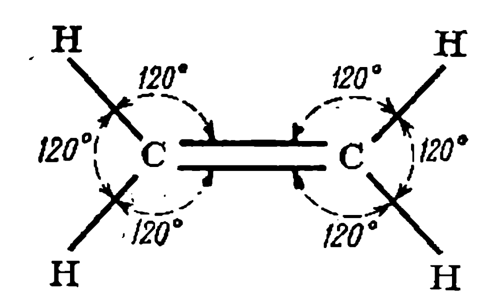
§ 22*. Liaisons dirigées. Dans le cas d'une liaison ionique, la question de sa direction ne se pose pas, puisque les ions, ayant une enveloppe électronique analogue à celle d'un gaz inerte, engendrent un champ électrique extérieur identique dans toutes les directions, c'est-à-dire jouissant de la symétrie sphérique.

Toutefois, s'il existe dans la molécule des ions de même signe, leur répulsion mutuelle conduit à une disposition mutuelle régulière dans l'espace. Ainsi, dans une molécule composée de trois ions, les deux ions de même signe se disposeront de préférence de part et d'autre de l'ion central sur une même droite.

Dans le cas de liaisons covalentes, établies à l'aide des électrons *s* des atomes donnés, toutes les directions de liaisons sont aussi équivalentes par suite de la symétrie sphérique du nuage d'électrons *s*.

Mais les électrons *p* (ainsi que les électrons *d*) forment des liaisons dont l'orientation réciproque dans l'espace est déterminée.

Les nuages électroniques de trois paires d'électrons *p* d'un atome ont une forme très allongée. Leur section ressemble à un huit. Ainsi qu'on l'a remarqué au § 12, les grands axes de ces « huit » sont perpendiculaires les uns aux autres dans l'espace. Aussi, lors de l'établissement de liaisons simples entre un atome donné et deux ou trois autres à l'aide d'électrons *p*, les liaisons doivent se former dans l'espace à angle droit. Toutefois, d'autres facteurs, influant sur la disposition mutuelle des atomes, changent dans une certaine mesure



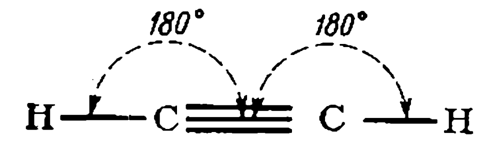


Fig. 13. Direction des liaisons de valence dans les molécules d'éthylène et d'acéthylène

cet angle. Les plus importants de ces facteurs sont la polarité des liaisons et le facteur spatial (*stérique*). Les atomes liés à l'atome considéré par des liaisons polaires et ayant des charges de même signe se repoussent, ce qui modifie plus ou moins l'angle de liaison. L'influence du facteur spatial se manifeste, par exemple, lorsque l'atome central est petit et que les atomes qui lui sont liés sont de grandes dimensions: ces derniers ne peuvent pas se disposer si l'angle de liaison reste droit. Il en résulte une certaine augmentation de l'angle de valence.

Au *Tableau 5* on trouvera les valeurs expérimentales des angles de valence pour certaines combinaisons dans lesquelles l'atome central appartient à un élément di ou trivalent (atomes d'oxygène, de soufre et d'azote). Ces données illustrent ce qui précède. Pour l'hydrogène sulfuré, dont la liaison H—S est très faiblement polaire, l'angle de liaison (α) est égal à 92°33′, tandis qu'il est de 105° pour l'eau par suite de la notable polarité de la liaison H—O et de la répulsion mutuelle des atomes d'hydrogène chargés positivement.

Les éléments quadrivalents donnent encore lieu à une répartition régulière de tous les électrons de valence dans les liaisons non polaires. Les liaisons sont dirigées cette fois du centre d'un tétraèdre

Tableau 5

Distances interatomiques (ou plus précisément internucléaires) *d* (Å) et angles de valence *α* dans les molécules des combinaisons des éléments di et trivalents

Molécule	Forme géométrique de la molécule	d		α	
Cl_2O	triangulaire	Cl—O	1,70	Cl—C—Cl	110°8′
Cl_2S	»	S—Cl	2,00	Cl—S—Cl	103°
H_2O	»	H—O	1,013	H—O—H	104-106°
		H—H	1,53		
H_2S	»	H—S	2,05	H—S—H	92°33′
NH_3	pyramide	N—H	1,01	H—N—H	109°
		H—H	1,61		
SO_2	triangulaire	S—O	1,43	O—S—O	120°
SO_3	plane	S—O	1,43	O—S—O	120°
		O—O	2,48		
CO_2	linéaire	C—O	1,13	O—C—O	180°
CS_2	»	C—S	1,56	S—C—S	180°
CF_4	tétraèdre régulier	C—F	1,36	F—C—F	109°3′
CCl_4	» »	C—C	1,76	Cl—C—Cl	109°3′
$CH_3—CH_2—CH_3$	» »	C—C	1,54	C—C—C	111°5′
$CH_3—CCl_3$	» »	C—Cl	1,76	Cl—C—Cl	110°

régulier * à ses atomes. L'angle du tétraèdre est égal à 109°28′. Dans ce cas aussi, l'angle de valence peut être plus ou moins altéré par les facteurs cités plus haut.

Tout ce qui précède n'est valable que pour les liaisons simples. Dans les combinaisons où le carbone établit une liaison double et deux simples, comme c'est le cas pour l'éthylène, en l'absence de toute influence perturbatrice, les trois liaisons sont situées dans un même plan en formant entre elles des angles de 120° (fig. 13).

Quand le carbone établit une liaison triple, et une simple, ou deux doubles, l'angle entre les liaisons est de 180°, c'est-à-dire que les deux liaisons et les trois atomes sont sur une même droite. Ceci a lieu, par exemple, pour les molécules O=C=O, S=C=S (cf. *Tableau 5*) ou H—C≡C—H (cf. fig. 13).

Pour les molécules polyatomiques et en particulier pour les composés organiques, la disposition des atomes est déterminée par les mêmes principes. Dans une chaîne carbonée ouverte d'un hydro-

* Un tétraèdre régulier est un tétraèdre ayant pour faces quatre triangles équilatéraux égaux. Il est représenté fig. 34.

carbure aliphatique (ou de l'un de ses dérivés) constituant le squelette de la molécule, les atomes de carbone ne sont pas sur une même droite, conformément à l'angle de valence, ils se disposent sur une ligne en zig-zag. Dans le cas de chaînes d'hydrocarbures assez longues cette ligne peut être orientée suivant une droite. Toutefois, en considérant la forme spatiale de telles molécules, il faut tenir compte de ce que l'une ou l'autre de leurs parties a la faculté de tourner par rapport à l'autre partie, autour de la direction d'une quelconque liaison simple (non multiple).

Dans les combinaisons aromatiques, le noyau benzénique a une structure simple et forme un hexagone plan régulier où une paire quelconque de liasons de valence forme un angle de 120°.

Dans les molécules polyatomiques, il peut se produire une rotation d'un partie de la molécule par rapport à l'autre autour des lignes de liaisons covalentes simples (fig. 14). Elle résulte de l'agitation thermique des molécules. Cette rotation n'est pas en général *libre*. Elle est gênée par des interactions des parties

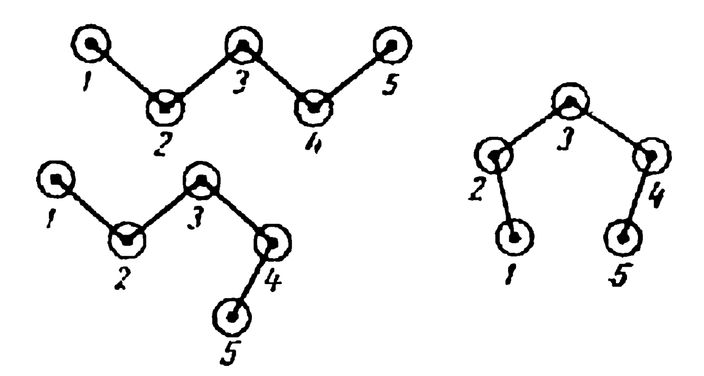


Fig. 14. Quelques dispositions possibles des atomes de carbone dans la molécule de *n*-pentane

chargées de la molécule ou par d'autres causes non encore éclaircies. On dit qu'il se produit dans ce cas un *freinage* de la rotation et qu'il existe une certaine *barrière énergétique* qui le provoque. Ainsi, dans le cas du 1,2-dichloréthane, la valeur de la barrière énergétique est de près de 5 kcal. On peut représenter deux états intermédiaires caractéristiques de la molécule de dichloréthane lors de la rotation d'une de ses parties par rapport à l'autre: dans la *première* position (fig. 15,*a*), les atomes de chlore se trouvent le plus rapprochés l'un de l'autre (*forme cis*), dans la *deuxième* position, opposée, ils sont éloignés au maximum l'un de l'autre (*forme trans*). Par suite de la polarité de la liaison C—Cl, les atomes de chlore se repoussent et la forme *cis* sera notablement moins stable et moins probable que la forme *trans*. Le passage par la position *cis* lors de la rotation est lié au franchissement de la barrière énergétique. Aussi, la rotation n'est-elle plus uniforme et la molécule occupe plus longtemps la position *trans* que la position *cis*. Cette différence s'efface progressivement avec l'augmentation de la température. L'expérience le confirme tout en permettant également d'établir l'existence des états intermédiaires.

Quand il existe des barrières énergétiques séparant les diverses variantes de dispositions mutuelles des atomes dans l'espace, le passage de l'une à l'autre est difficile. Les diverses positions des atomes dans une molécule, qui apparais-

sent lors de la rotation autour d'une liaison simple et qui existent pendant un certain intervalle de temps (c'est-à-dire qui correspondent à certains minima d'énergie) sont appelées *conformations*.

Aujourd'hui, on est parvenu à établir les spectres des diverses conformations pour de nombreux cas. Toutefois, la séparation de tels « isomères de rotation »

Fig. 15. Diverses positions relatives des atomes dans la molécule de dichloréthane :
a — position *cis* ; *b* — position *trans*

est presque impossible dans les cas des barrières énergétiques peu élevées (sauf peut-être pour de très basses températures).

La rotation ne se produit pas autour de liaisons doubles ou triples, et aux différentes dispositions des atomes correspondent des isomères différents. Les *cis* et *trans* dichloréthylènes en sont des exemples.

§ 23. Polarisation. Quand on plonge une quelconque substance dans un champ électrique extérieur, les atomes, les molécules ou les ions de cette substance subissent diverses modifications que l'on réunit sous l'appellation générale de *polarisation*. Ce terme couvre le déplacement des électrons par rapport au noyau de l'atome (*polarisation électronique* P_E), le déplacement relatif des atomes constituant la molécule (*polarisation atomique* P_A), l'orientation des molécules polaires dans l'espace en fonction de la direction du champ (*polarisation par orientation* P_{or}). La polarisation électronique et la polarisation atomique se réunissent sous le terme de *polarisation par déformation* ($P_D = P_E + P_A$), puisque toutes les deux provoquent une déformation de la molécule. La grandeur caractérisant la capacité des molécules, des atomes ou des ions d'une sorte donnée à être ainsi déformés, rapportée à l'unité d'intensité du champ extérieur s'appelle leur *polarisabilité*.

La polarisation électronique a lieu dans n'importe quel atome, ion ou molécule. Comme le montre la fig. 16, même dans l'atome le plus simple, l'atome d'hydrogène, l'électron subit un déplacement sous l'action d'un champ électrique extérieur et gravite autour d'un centre situé à une certaine distance *l* du noyau de l'atome.

Un tel déplacement de l'électron provoque la polarisation de l'atome; il est d'autant plus important que l'intensité du champ électrique extérieur est plus grande. Même chose pour les électrons des atomes plus complexes. De plus, la valeur du déplacement des divers électrons d'un atome donné peut en général ne pas être la même, les électrons les plus faiblement liés à l'atome subissent les plus forts déplacements.

La polarisation atomique ne peut se produire que pour des molécules ou des ions complexes. Il est plus simple de l'étudier sur un exemple de molécule polaire. Comme le montre la fig. 17, les atomes

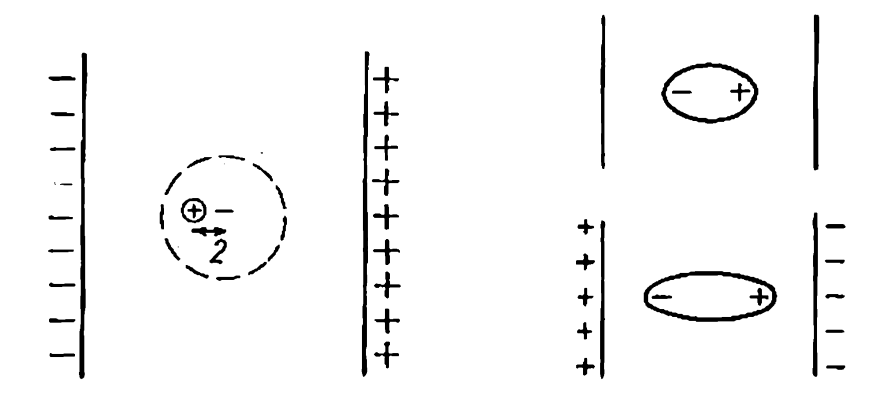


Fig. 16. Polarisation de l'atome d'hydrogène dans un champ électrique constant

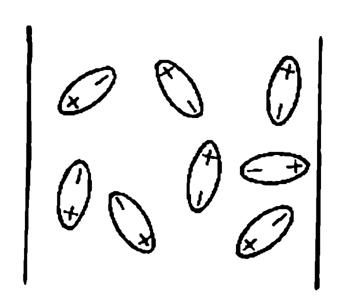
Fig. 17. Polarisation atomique des molécules dans un champ électrique constant

d'une telle molécule, ayant des charges de signes contraires, sont sollicités dans des directions opposées par le champ extérieur. C'est ce qu'on appelle *polarisation atomique*. Dans notre exemple le champ a pour effet d'accroître la polarité de la molécule. Pour des molécules plus complexes, il peut soit en diminuer la polarité, soit au contraire induire une polarité dans les molécules non polaires.

La polarisation par orientation ne se produit que pour les substances dont les molécules sont polaires. Sous l'action d'un champ de telles molécules tendent à se disposer dans l'espace comme il est indiqué fig. 18. L'agitation thermique provoque une disposition désordonnée des molécules dans l'espace. Aussi avec l'élévation de température, les effets de la polarisation par orientation s'atténuent-ils toujours, à la différence des deux polarisations par déformation qui sont indépendantes de la température. Evidemment, la polarisation par orientation sera d'autant plus forte que la polarité de la molécule est plus grande.

Tout comme les molécules, les atomes et les ions peuvent subir de tels effets, non seulement en présence d'un champ électrique extérieur mais aussi du fait de leur interaction mutuelle. Ainsi,

lors de l'interaction de deux ions, ceux-ci subissent toujours une certaine déformation sous l'action du champ électrique suscité par la charge de l'autre ion. Aussi, les molécules d'eau en interaction avec un ion de substance en solution, sous l'effet du champ intense qu'il crée, non seulement s'orientent conformément à la direction du champ, mais aussi subissent une déformation puisque l'une de leurs extrémités est attirée par l'ion, tandis que l'autre est repoussée. De plus, leur polarité augmente et elles deviennent aptes à se lier encore plus fortement à d'autres molécules polaires et, en particulier, avec d'autres molécules d'eau. De même, par exemple, dans la molécule de chloroforme, les atomes de chlore ayant une charge de même signe (négative), se repoussent mutuellement, modifiant quelque peu leur disposition par rapport à l'atome de carbone.



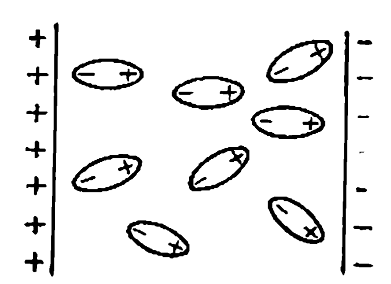


Fig. 18. Polarisation par orientation dans un champ électrique constant

A côté de ces interactions plus ou moins prolongées, les actions réciproques momentanées qui naissent des rapprochements (ou collisions) entre molécules, atomes ou ions dans l'agitation thermique jouent un rôle assez important.

Dans toutes ces interactions l'action polarisante d'un ion sera d'autant plus forte que sa charge est grande et que son rayon est petit. La polarisabilité la plus grande est celle des ions dont les électrons sont le plus faiblement liés au noyau.

Citons également les changements d'état des molécules, atomes et ions, qui sont provoqués par des champs électriques alternatifs induits par le passage d'oscillations électromagnétiques à travers la substance. Arrêtons-nous seulement à l'influence de la lumière visible. La fréquence de ces ondes est très grande (de l'ordre de 10^{15} cycles par seconde). Aussi, il n'apparaît pas de polarisation atomique ou par orientation, car les atomes ne peuvent osciller à de telles fréquences. Les électrons, corpuscules de masse beaucoup plus faible, réagissent aux oscillations du visible. La diversité des vitesses

de propagation de la lumière dans différents milieux, caractérisée par l'indice de réfraction du corps est directement liée à ce phénomène.

§ 24. Moment dipolaire et structure polaire des molécules. Les charges électriques peuvent être inégalement réparties entre les atomes de la molécule. Dans une partie de la molécule peuvent prédominer des charges positives, dans l'autre des charges négatives. Une telle *polarité* de la molécule influe sur beaucoup de ses propriétés.

Le système de 2 charges électriques e^+ et e^- de même grandeur, mais de signes contraires et disposées à une certaine distance h l'une de l'autre s'appelle un *dipôle*. Le produit de la valeur des charges e par leur distance s'appelle *moment dipolaire*, on le désigne habituellement par $\mu = eh$.

A l'heure actuelle, on définit expérimentalement les moments dipolaires pour de nombreux corps. Les données obtenues permettent d'avoir une idée générale de la structure polaire des molécules.

Dans le cas général il convient de distinguer la polarité d'une molécule en entier des polarités des diverses liaisons qu'elle renferme. Ces deux notions se confondent pour les molécules *diatomiques*. L'analyse des données expérimentales permet d'établir que les molécules diatomiques composées d'atomes semblables, par suite de la disposition absolument symétrique de la paire d'électrons qui les lie, ne sont pas polaires et que pour elles, $\mu = 0$. Les molécules diatomiques formées d'atomes différents sont dans la plupart des cas plus ou moins polaires. En règle générale, plus la différence d'électronégativité des éléments est grande, c'est-à-dire plus la disposition du doublet électronique liant les atomes donnés est dissymétrique, plus grande sera la polarité de la liaison. Elle atteint sa valeur maximale, toutes autres conditions étant identiques, pour la liaison purement ionique. De plus, il faut ajouter qu'au sens strict, il peut ne pas y avoir de relation univoque entre la dissymétrie de la disposition de la paire d'électrons et le moment dipolaire, puisque cette dissymétrie ne détermine que la valeur de la charge des atomes dans une molécule donnée, tandis que le moment dipolaire dépend en plus de la distance entre ces atomes.

La polarité des molécules *polyatomiques* dépend des polarités des différentes liaisons et de la disposition mutuelle de ces dernières. Une molécule polyatomique qui ne contient aucune liaison polaire, n'a évidemment pas de polarité. S'il existe une liaison polaire, cette dernière déterminera la polarité de la molécule en entier. S'il en existe deux ou plusieurs, la polarité de la molécule dépendra en plus de la disposition mutuelle des différentes liaisons. Puisque le moment dipolaire est une grandeur associée à une direction parti-

culière, il faut, pour l'obtenir pour toute la molécule, effectuer la sommation des moments dipolaires des diverses liaisons selon la règle de la composition des vecteurs. Le résultat dépend de la symétrie de la disposition de ces liaisons dans la molécule, et une compensation mutuelle partielle, ou même totale, des moments dipolaires des diverses liaisons peut se produire. Les molécules ayant une

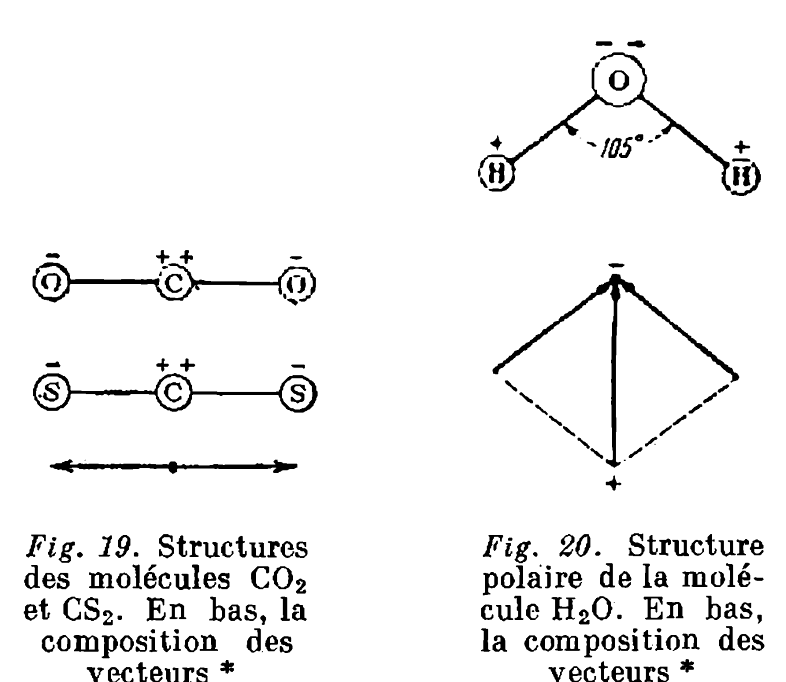


Fig. 19. Structures des molécules CO_2 et CS_2. En bas, la composition des vecteurs *

Fig. 20. Structure polaire de la molécule H_2O. En bas, la composition des vecteurs *

structure rigoureusement symétrique ont un moment dipolaire égal à zéro, bien que les diverses liaisons qu'elles contiennent puissent être polaires.

Considérons par exemple les molécules CO_2 et CS_2. Les deux doubles liaisons de l'atome de carbone sont disposées sur une même droite, et les distances entre deux atomes identiques et l'atome de carbone sont égales, c'est-à-dire que ces molécules ont une structure absolument symétrique (fig. 19). Aussi, quoique chacune des liaisons $C{=}O$ et $C{=}S$ soit dans une certaine mesure polaire, ces molécules en entier ne sont pas polaires par suite d'une compensation mutuelle totale des moments dipolaires des liaisons. On a expérimentalement attribué à ces substances un moment dipolaire $\mu = 0$, ce qui confirme pleinement ces hypothèses, tout particulièrement en ce qui concerne la symétrie de la structure de ces molécules.

---

* Les fig. 19 et 20 ne représentent que la disposition des noyaux atomiques des éléments correspondants; elles ne rendent pas compte du rapport des distances entre les noyaux et des dimensions des atomes. Dans les molécules d'eau la distance entre les noyaux des atomes dans la liaison O—H varie entre 0,85 et 1,1 Å (suivant que l'eau se trouve à l'état de vapeur, de liquide, de cristaux de glace ou d'hydrate cristallisé).

La compensation mutuelle des moments dipolaires est un phénomène très répandu parmi les hydrocarbures. La liaison C—H est très faiblement polaire, son moment dipolaire est de l'ordre de $0{,}4 \cdot 10^{-18}$. Le groupe méthyle tout entier a un moment semblable; aussi, pour tous les hydrocarbures saturés, ces moments se compensent complètement les uns les autres, quelle que soit la structure des molécules de ces hydrocarbures.

Quand la structure de la molécule est asymétrique (dans le cas d'autres substances), la compensation complète des moments des diverses liaisons ne peut se produire. La molécule H_2O, par exemple, a une structure non linéaire (fig. 20) et la liaison H—O est fortement polaire. Par suite, la molécule H_2O en entier possède un moment dipolaire notable. De même, pour la molécule NH_3. Un grand nombre d'autres combinaisons font partie des substances polaires (alcools, acides, éthers, cétones, etc.). Le *Tableau 6* rassemble les valeurs des moments dipolaires de certaines d'entre elles. La compensation complète des moments dipolaires des liaisons peut aussi ne pas avoir lieu pour les hydrocarbures contenant une liaison double et *a fortiori* triple; ces molécules auront un faible moment dipolaire.

Tableau 6

Moments dipolaires μ ($dyne^{1/2} \cdot cm^2$) de quelques molécules

Molécule	$\mu \cdot 10^{18}$	Molécule	$\mu \cdot 10^{18}$	Molécule	$\mu \cdot 10^{18}$
Cl_2	0	CsI	10,2	C_2H_6	0
I_2	0	HCl	1,03	C_nH_{2n+2}	0
N_2	0	H_2O	1,84	$CHCl_3$	1,02
CO_2	0	SCl_2	0,6	CH_3OH	1,68
CS_2	0	SO_2	1,60	CH_3COOH	1,73
CCl_4	0	$AsCl_3$	2,1	C_6H_6	0
SF_6	0	NH_3	1,46	$C_6H_5CH_3$	0,37

Les molécules et les liaisons dont les charges électriques ne sont pas réparties symétriquement sont dites polaires. Les molécules polaires ont un moment dipolaire différent de zéro.

La valeur du moment dipolaire d'une molécule s'exprime habituellement en unités électrostatiques multipliées par des centimètres, c'est-à-dire en $dyne^{1/2} \cdot cm^2$. La charge de l'électron est égale à $4{,}80223 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., tandis que les distances entre les noyaux des atomes voisins sont de 1 à 4 Å, c'est-à-dire qu'elles sont de l'ordre de 10^{-8} cm. Il en résulte que le moment dipolaire des molécules

exprimé dans ces unités a une valeur de l'ordre de 10^{-18}. Parfois on adopte pour unité une grandeur 10^{18} fois plus petite, c'est-à-dire égale à 10^{-18} u.e.s., qu'on appelle *debye* (symbolisé par D).

La polarité de la structure des molécules influe sur de nombreuses propriétés. En particulier, l'existence d'un dipôle d'une molécule fait que certaines positions déterminées d'une molécule par rapport à une autre, se révèlent plus stables que d'autres, ce qui n'arrive jamais dans le cas de molécules non polaires. Quand l'extrémité à charge positive d'une molécule se trouve au voisinage de l'extrémité à charge négative d'une autre molécule, l'attraction des molécules s'intensifie par suite de l'interaction électrostatique. Une liaison dipôle-dipôle s'établit entre ces molécules. Les interactions associées à une telle disposition se révèlent assez intenses pour aboutir, dans le cas de substances fortement polaires, à la formation des liaisons mutuelles entre molécules, c'est-à-dire à l'*association* de ces dernières en complexes.

Le phénomène bien connu de dissociation électrolytique constitue un autre exemple de l'influence d'une structure polaire de la molécule sur les propriétés de la substance. Ici aussi les interactions des molécules polaires du solvant (et en particulier de l'eau) avec celles fortement polaires des électrolytes sont en jeu.

De telles interactions se produisent dans une mesure encore plus grande entre ions et molécules polaires (liaison ion-dipôle). De nombreuses propriétés des solutions d'électrolytes découlent d'une telle interaction des molécules du solvant avec les ions en solution. En définitive, il se forme autour de l'ion une sorte d'enveloppe de molécules du solvant; on l'appelle *enveloppe de solvatation*, ou, dans le cas particulier des solutions aqueuses, *enveloppe d'hydratation* (§ 156). De telles interactions entrent en jeu dans la formation des hydrates cristallisés des divers sels et d'autres combinaisons. Lors de tels processus la polarisation mutuelle des particules est aussi très importante.

§ 25. L'ion hydrogène et la liaison hydrogène. Le progrès des connaissances sur la structure et les propriétés des molécules a abouti à la découverte d'une autre forme particulière de liaison. Elle peut s'établir entre des atomes appartenant à des molécules différentes, ou entre les atomes d'une même molécule. Cette liaison s'opère par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène.

Arrêtons-nous d'abord à certaines propriétés de l'ion hydrogène positif, H^+. L'atome d'hydrogène a la particularité, qui le distingue de tous les autres atomes, de rester sous forme de noyau dépourvu d'électrons, pour peu qu'il perde son électron, c'est-à-dire qu'il n'est plus alors qu'un corpuscule dont le diamètre est des milliers de fois plus petit que le diamètre des autres atomes. Par suite de

l'absence d'électrons, l'ion H^+ n'est pas repoussé par l'enveloppe électronique d'un autre atome ou ion ; au contraire il en est attiré, ce qui lui permet de s'approcher plus près des atomes environnants et d'entrer en interaction avec leurs électrons (et même de pénétrer dans leurs couches électroniques). Aussi, la plupart du temps, l'ion hydrogène H^+ ne se conserve pas dans les liquides sous l'aspect de corpuscule isolé, il se lie avec les molécules des autres substances. Dans l'eau il se combine avec les molécules de H_2O pour former l'ion H_3O^+, qu'on appelle *ion hydroxonium* ; en se liant aux molécules d'ammoniac il donne l'*ion ammonium* NH_4^+, etc.

Passons maintenant à l'examen de la *liaison hydrogène*. Dans les différents états, l'atome d'hydrogène ne manifeste pas la même aptitude à s'unir. Elle est la plus forte quand sa séparation avec son électron est la plus complète, c'est-à-dire tout d'abord quand il se trouve à l'état d'ion positif H^+, et ensuite quand il est lié avec un atome de l'un des éléments les plus électronégatifs (en premier lieu, un atome de fluor ou d'oxygène, puis de chlore et d'azote). Au contraire, dans le cas de liaisons non polaires ou faiblement polaires (avec le carbone, le silicium, etc.), et, à plus forte raison, dans le cas de liaisons avec les éléments moins électronégatifs : les métaux (hydrures de métaux), cette aptitude de l'atome d'hydrogène fait défaut.

La liaison hydrogène se présente comme une seconde valence (auxiliaire) de l'atome d'hydrogène, qui se manifeste envers des atomes fortement négatifs (à l'état considéré) quand sa valence principale le lie déjà à un atome, lui aussi fortement négatif, dans la molécule donnée.

Dans les états où cette aptitude est fortement développée, l'atome d'hydrogène peut interagir si énergiquement avec les électrons d'un autre atome qu'il s'établit entre eux une solide liaison (l'énergie de liaison est de 5 à 7 kcal/mole, sinon plus), dont on peut retrouver la manifestation dans les spectres. Toutefois, cette liaison est quand même beaucoup plus faible que la liaison chimique habituelle (dont l'énergie varie entre 30 et 100 kcal/mole). La liaison hydrogène apparaît à la suite de l'interaction dipôle-dipôle de deux liaisons fortement polaires, appartenant à des molécules différentes ou à une même molécule, mais elle est notablement renforcée par la polarisation mutuelle des liaisons due aux particularités citées de l'atome d'hydrogène.

L'atome d'hydrogène lié à des atomes de fluor ou d'oxygène fait preuve de cette aptitude plus que n'importe quel autre atome. Il en résulte que les molécules de fluorure d'hydrogène et d'eau ont une très grande faculté à s'unir avec d'autres molécules pour former des complexes (tels certains hydrates cristallisés). Même à l'état pur les molécules de fluorure d'hydrogène ou d'eau ont une tendance

marquée à s'associer; le phénomène d'association est dû dans ce cas à la liaison hydrogène.

Dans les solutions aqueuses d'électrolytes, les molécules d'eau en interaction avec les ions subissent, sous l'action de ces derniers, une polarisation complémentaire qui augmente leur tendance à établir des liaisons hydrogène avec d'autres particules et en particulier avec d'autres molécules d'eau.

L'aptitude de l'atome d'hydrogène combiné avec des atomes d'azote ou de chlore à se lier à d'autres molécules se trouve être moindre. Par ailleurs, comme nous l'avons vu au § 20, le degré de polarité d'une liaison ne dépend pas seulement de la sorte de l'atome directement lié à un atome donné, mais aussi de la nature des atomes auxquels ces deux atomes sont liés par leurs autres valences. Ainsi, l'atome d'hydrogène combiné à des atomes d'azote ou d'oxygène aura plus tendance à former des liaisons hydrogène, si les atomes d'oxygène ou d'azote sont liés par leurs autres valences à un élément plus électronégatif. Même l'atome d'hydrogène combiné au carbone peut former une liaison hydrogène, si les autres valences du carbone sont saturées par des atomes ou des groupes d'atomes fortement électronégatifs (comme par exemple le chloroforme ou le pentachloréthane).

Remarquons pour conclure que la liaison hydrogène s'établit quel que soit l'état de la substance. Elle lie non seulement des molécules semblables, mais aussi celles qui sont différentes. Elle peut se former aussi entre les diverses parties d'une même molécule (liaison hydrogène intramoléculaire). La liaison hydrogène s'établit le plus souvent entre les molécules contenant des groupements hydroxyles OH.

§ 26. Chaleur de formation atomique et énergie de liaison. On appelle *chaleur de formation atomique la quantité d'énergie dégagée par la formation d'une mole de substance donnée à partir d'éléments à l'état d'atomes libres.*

Pour les molécules diatomiques la chaleur de formation atomique est numériquement égale à l'énergie de liaison entre les atomes. Ainsi, l'énergie de liaison de HBr doit être numériquement égale à la quantité d'énergie dégagée par la réaction $H + Br = HBr$.

On se rend compte facilement que cette quantité d'énergie est différente de celle qui se dégage lors de la formation de HBr à partir de l'hydrogène et du brome liquide, pris dans leurs états habituels de molécules diatomiques et suivant la réaction

$$\frac{1}{2}H_2+\frac{1}{2}Br_2=HBr \qquad (a)$$

La quantité d'énergie dégagée par la réaction (a) est égale à 8,7 kcal/mole. Pour déterminer la chaleur de formation atomique, il faut ajouter à

8,7 kcal/mole la quantité d'énergie dépensée pour vaporiser $^1/_2$ mole de Br_2 (3,7 kcal) lors de la dissociation en atomes libres des molécules diatomiques d'hydrogène (52,1 kcal par $^1/_2$ mole de H_2) et de brome (23,0 kcal par $^1/_2$ mole de Br_2). En définitive on trouve que la chaleur cherchée est:

$$E_{H-Br}=8,7+3,7+52,1+23,0=87,5 \text{ kcal/mole}$$

(Une évaluation directe à partir de données spectrales donne une valeur E_{H-Br} = 86,7 kcal/mole.)

(Une telle évaluation devient beaucoup plus compliquée quand il s'agit de molécules *polyatomiques*.

Dans le cas général, l'énergie de liaison de deux atomes donnés dépend de la multiplicité de la liaison et de la manière dont sont saturées les autres valences de ces atomes, c'est-à-dire de la nature des atomes ou des groupes d'atomes auxquels ils sont combinés. L'énergie de liaison croît toujours très vivement avec l'augmentation de la multiplicité, c'est-à-dire quand d'une liaison simple on passe à une liaison double et puis à une triple. Mais, pour une multiplicité de la liaison donnée, des différences *insignifiantes* dans la façon de saturer les autres valences de ces atomes influent moins sur l'énergie de liaison considérée.

Dans les composés *organiques*, par suite du nombre relativement peu élevé de types de liaisons (par rapport au nombre énorme de composés organiques connus), les énergies de liaison de deux atomes donnés ne diffèrent que de façon insignifiante pour les combinaisons où ils sont dans le même état de valence. Ceci permet souvent de calculer les valeurs non déterminées.

On atteint une grande précision en tenant compte des différences des énergies de liaison des atomes primaires, secondaires et tertiaires de carbone (V. Tatevsky, 1953). Les résultats sont moins précis si on néglige l'influence des différences de saturation des autres valences de la paire d'atomes donnée, c'est-à-dire si on admet que l'énergie de liaison entre eux est constante. Ainsi, on établit certaines valeurs moyennes de l'énergie de liaison entre des atomes donnés, comme par exemple C—C, C—H, C=C, C—O, etc.

Ces valeurs moyennes des énergies de liaison (*Tableau 7*) permettent de définir de façon approchée l'énergie de formation E_m des molécules d'une sorte donnée à partir des atomes, en la considérant comme une grandeur additive *, c'est-à-dire en additionnant

* On appelle *additives* les propriétés telles que leur valeur numérique soit égale à la somme de certaines composantes relatives aux éléments ou aux groupes d'atomes formant une combinaison donnée, ou aux liaisons des molécules de cette dernière. Les propriétés qui dépendent aussi de la structure sont dites *constitutives*.

Les méthodes de calcul fondées sur l'additivité s'appliquent encore au calcul de certaines autres propriétés. Toutes ces méthodes sont toujours plus

les valeurs moyennes des énergies des différentes liaisons (E_l) de la molécule.

$$E_m = \sum n_i E_{l,i} \qquad \text{(II, 1)}$$

où n_i est le nombre de liaisons d'un type donné de la molécule.

Tableau 7

Valeurs moyennes de l'énergie de liaison E_l de quelques combinaisons (kcal/mole)

Liaison	Molécule	E_l	Liaison	Molécule	E_l
C—H	—	98,2	Br—Cl	BrCl	52,1
C—Cl	—	78	I—Br	IBr	42,8
C—Br	—	66,5	Li—Li	Li_2	26
C—C	—	84,9	Na—Na	Na_2	17,8
C=C	—	145	K—K	K_2	11,8
C≡C	—	198	Li—H	LiH	58
O—H	—	109,4	Na—H	NaH	47
H—H	H_2	104,2	K—H	KH	42,9
H—Cl	HCl	103,2	Se—Cl	$SeCl_2$	58,0
H—Br	HBr	87,5	Li—Cl	LiCl	118,5
H—I	HI	71,4	Na—Cl	NaCl	97,7
Cl—Cl	Cl_2	57,1	K—Cl	KCl	101,4
Br—Br	Br_2	45,4	Sn—Cl	$SnCl_4$	77,5

Evidemment, une telle démarche ne peut aboutir à des résultats précis. Elle donne des valeurs identiques pour tous les hydrocarbures isomères, bien que l'expérience révèle des écarts de leurs énergies de formation pouvant atteindre plusieurs kilocalories par mole. En revanche, pour les divers membres d'une série homologue,

ou moins approchées et l'additivité ne peut être rigoureuse, puisque l'état de chaque atome et de chaque liaison est influencé par les autres atomes de la molécule.

Toutefois, sous réserve de certaines comparaisons, l'additivité se manifeste avec une précision amplement suffisante pour les calculs d'ordre pratique. Ainsi, quand on compare les différents membres d'une série homologue (excepté les premiers) ayant des structures analogues (de paraffines normales par exemple), il apparaît que chaque fois que la molécule s'enrichit d'un groupement CH_2, de nombreuses propriétés de ces membres varient d'une quantité constante, c'est-à-dire qu'elles dépendent linéairement du nombre d'atomes de carbone. Dans ce cas, ces propriétés peuvent être considérées comme des grandeurs additives, composées de l'incrément relatif à l'un des membres de la série (excepté les premiers), par exemple le *n*-pentane, et des incréments relatifs aux groupements CH_2.

ayant des structures analogues (à l'exception des premiers), les énergies des liaisons correspondantes sont pratiquement égales.

Les différences de l'énergie et de la nature des liaisons de deux atomes donnés sont notablement plus importantes dans les molécules des diverses combinaisons non organiques que dans les combinaisons organiques, puisque les autres valences de ces atomes peuvent être saturées de façons plus diverses. Aussi, les méthodes de calcul fondées sur le principe d'additivité sont le plus souvent inapplicables en chimie minérale; de plus, la précision en est en général moins bonne que pour les composés organiques. Souvent les valeurs citées par des auteurs différents s'écartent de plusieurs kilocalories. Toutefois, les valeurs obtenues par des méthodes analogues pour des substances voisines, comme par exemple les diverses combinaisons des isotopes de l'hydrogène, sont d'une précision relativement élevée.

Il ne faut pas oublier que l'énergie de liaison des atomes dans une molécule donnée est différente de l'énergie de liaison de ces mêmes atomes qu'on trouverait en les séparant un par un. Ainsi, dans la molécule H_2O, chacun des atomes d'hydrogène est lié à l'atome d'oxygène par la même énergie, mais cette énergie est plus petite que celle de la liaison H—O de l'hydroxyle *.

§ 27*. L'attraction mutuelle des molécules. L'attraction mutuelle des molécules (qui provoque leur cohésion) est un phénomène complexe.

La mise en évidence de la structure polaire des molécules (§ 24) a permis d'expliquer l'attraction réciproque des molécules polaires. Elle résulte de l'interaction électrostatique entre les parties de deux molécules porteuses de charges de signes contraires. Ce sont N. Chilov et W. Keesom qui ont expliqué les premiers les forces moléculaires par l'interaction dipolaire.

La théorie de l'interaction des molécules polaires a été approfondie par P. Debye et développée dans les travaux de B. Iline et V. Tarassov. L'orientation relative contraire des molécules, qui provoque leur attraction, correspond à un état plus stable. Aussi, de tels assemblages prédominent et les attractions l'emportent sur les répulsions. On peut montrer que l'énergie de l'interaction de deux dipôles est proportionnelle au produit de leurs moments dipo-

* L'hydroxyle est très instable. A cet égard, dans les conditions habituelles, il n'est absolument pas comparable à la molécule d'eau. Toutefois, quand la température augmente, l'instabilité de l'hydroxyle croît moins vite que celle de l'eau, et quand elle avoisine 3 500 °K, dans le mélange d'équilibre des molécules d'eau et des produits de leur dissociation thermique, la concentration des molécules d'hydroxyle est supérieure à celle des molécules d'eau. Ceci correspond à une plus grande énergie de liaison de l'hydrogène.

laires et inversement proportionnelle à la troisième puissance de leur distance. Pour de basses températures, cette énergie est exprimée par

$$E_{or} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \qquad \text{(II, 2)}$$

Il faut remarquer que si la température est plus élevée, l'agitation thermique diminue sensiblement la possibilité d'une orientation déterminée des molécules. Si on tient compte de cette influence, on obtient l'égalité

$$E_{or} = -\frac{2}{3}\left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3}\right)^2 \cdot \frac{1}{kT} \qquad \text{(II, 3)}$$

où k est la constante de Boltzmann, égale à la constante universelle des gaz R divisée par le nombre d'Avogadro N_0.

Ainsi, l'énergie de l'interaction intermoléculaire diminue-t-elle avec l'augmentation de la température.

Cette sorte d'interaction entre les molécules (polaires seulement) qui provoque leur attraction réciproque, s'appelle interaction *d'orientation*.

Les molécules de la plupart des substances peuvent être assez aisément *polarisées* sous l'effet des molécules ou des ions voisins, en particulier, au moment d'un rapprochement entre eux. L'interaction des dipôles *induits* qui apparaissent alors se manifeste par une attraction mutuelle des molécules, semblable à celle des dipôles permanents mais plus faible. Une telle interaction est dite *d'induction*. Selon Debye (1920), l'énergie de cette interaction ne dépend pas de la température. Elle est déterminée par le moment dipolaire des molécules μ et par leur polarisabilité α:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad \text{(II, 4)}$$

Comme l'a montré F. London (1930) en s'appuyant sur la mécanique quantique, les dipôles instantanés qui apparaissent dans les atomes et les molécules lors de la rotation des électrons donnent lieu, eux aussi, à des attractions entre les molécules. Les oscillations relatives des atomes dans les molécules et les collisions entre molécules provoquent de fréquents rapprochements entre eux. Les rapides rotations des électrons dans les atomes (et les molécules) y induisent, dans ces conditions, des perturbations rapidement variables (c'est-à-dire de courte période). La fréquence de ces rotations est beaucoup plus grande que celle des oscillations des atomes dans la molécule (et, à plus forte raison, que celle des collisions entre les molécules elles-mêmes). Ainsi, les rapprochements entre atomes se reflètent sur le mouvement des électrons dans ces atomes: les mouvements des électrons s'y accomplissent en phase, car ceci

correspond à une plus petite réserve d'énergie dans le système et permet l'attraction mutuelle des molécules. Une telle interaction est dite *de dispersion* (cette appellation vient de ce que la théorie quantitative de cette interaction est étroitement liée avec celle de la dispersion de la lumière). L'énergie de l'interaction de dispersion E_{disp} ne dépend pas de la température et est inversement proportionnelle à la sixième puissance de la distance entre les molécules.

Dans le cas le plus simple d'interaction de deux molécules sphériques identiques à l'état gazeux, on a:

$$E_{disp} = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2}{r^6}I_0 \qquad \text{(II, 5)}$$

où α est la polarisabilité;

I_0 une grandeur liée au potentiel d'ionisation.

L'interaction de dispersion s'exerce entre les molécules de tous les corps, qu'elles soient identiques ou différentes, polaires ou non polaires. En pratique, elle détermine complètement l'attraction mutuelle des molécules dans les substances non polaires dont les molécules sont faiblement polarisables. Le *Tableau 8* indique, pour quelques substances, les valeurs relatives des énergies d'interaction moléculaire.

Tableau 8

Valeurs des divers constituants de l'énergie d'attraction mutuelle des molécules
(en unités conventionnelles)

Molécule	Moment dipolaire	Energie de l'interaction d'orientation	Energie de l'interaction d'induction	Energie de l'interaction de dispersion
H_2	0	0	0	11,3
Ar	0	0	0	57
N_2	0	0	0	62
CH_4	0	0	0	117
Cl_2	0	0	0	461
CO	0,12	0,0034	0,057	67
HCl	1,03	18,6	5,4	105
NH_3	1,46	84	10	93
H_2O	1,84	190	10	47

Il est donc clair que les substances polaires doivent être le siège des attractions les plus fortes entre molécules et avoir des points d'ébullition plus élevés et des chaleurs de vaporisation plus grandes

que les substances non polaires dont les molécules sont faiblement polarisables, puisque la polarité des molécules provoque une attraction mutuelle supplémentaire des molécules.

Lors d'un *rapprochement* étroit des molécules, en plus des forces d'attraction mutuelle, les forces répulsives commencent à se manifester; elles sont dues à la répulsion entre électrons et à d'autres causes. Ces forces ne commencent à agir que lorsque les distances entre les molécules sont devenues très petites. Elles croissent très rapidement avec une diminution ultérieure de ces distances et deviennent prépondérantes. Ces forces d'attraction et de répulsion des molécules sont réunies sous le nom de *forces intermoléculaires* ou *forces de Van der Waals*, en l'honneur du savant qui le premier a étudié leur influence et l'a introduite dans l'équation d'état des gaz réels (§ 38).

Les paramètres énergétiques des différents processus ayant lieu dans les molécules sont déterminés le plus commodément par l'étude des spectres de ces molécules. Chaque raie du spectre correspond toujours à une modification déterminée de l'état de la molécule et définit quantitativement la variation d'énergie dont la molécule est le siège. De tels processus ne peuvent être dans des atomes libres que des changements de niveaux des électrons, tandis que dans les molécules on peut avoir, en plus, affaire à une variation de l'énergie d'oscillation des atomes ou des groupes d'atomes constituant une molécule donnée ou encore, à une variation de l'énergie de la rotation de la molécule en entier ou de l'une de ses parties par rapport à l'autre. Les effets énergétiques de ces processus sont très différents et se rapportent à différents domaines du spectre, allant de la partie ultra-violette et visible à la partie infrarouge et micrométrique, c'est-à-dire jusqu'au domaine des fréquences radioélectriques (spectroscopie hertzienne). Comme les diverses modifications d'état des molécules peuvent avoir lieu simultanément et s'ajouter les unes aux autres, les spectres moléculaires sont très complexes. Le fait que l'on soit parvenu à déchiffrer de tels spectres, a permis d'obtenir des données extrêmement précieuses et variées qui caractérisent quantitativement les différents processus dont les molécules d'une substance donnée sont le siège, ainsi que les nombreuses particularités de leurs structures internes.

Les distances entre atomes dans les molécules sont essentiellement déterminées par la diffraction des électrons et des neutrons (cf. p. 115), tandis que la répartition de la densité électronique est obtenue par l'analyse radiographique, ou très souvent à l'aide de la résonance paramagnétique électronique.

L'étude de la réfraction de la lumière, la détermination du moment dipolaire, de la polarisation, de la perméabilité magnétique fournissent, elles aussi, des indications précieuses sur les propriétés correspondantes des molécules. Ces dernières années on a assisté au développement rapide des méthodes fondées sur l'étude méticuleuse des propriétés magnétiques des substances placées dans certaines conditions spéciales et faisant appel aux ondes du domaine ultracourt.

La *résonance paramagnétique électronique* (R.P.E.), découverte par E. Zavoïsky en 1944, est liée au comportement particulier des électrons non appariés doués d'un moment magnétique, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Dans ces conditions, on observe la possibilité de sauts d'électrons doués d'une énergie correspondant au domaine spectral des ondes micrométriques. La méthode R.P.E. a été largement appliquée, en particulier pour découvrir et étudier la structure et la concentration des radicaux libres qui apparaissent

dans divers systèmes chimiques lors de réactions chimiques, dans des processus de polymérisation et des processus biologiques sous l'effet d'une irradiation ou pendant la catalyse fermentative. Cette méthode est très sensible. L'analyse de la structure hyperfine du spectre R.P.E. permet d'identifier et de déterminer les structures des radicaux et les variations de leur concentration, lorsque celle-ci est de l'ordre de 10^{-9} mole/l.

La méthode de la *résonance magnétique nucléaire* (R.M.N.) appliquée en particulier pour déterminer les structures de certaines sortes de molécules organiques part de la différence des propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Ainsi, le spin du noyau, nul dans les atomes de ^{12}C ou ^{16}O, égal à $^1/_2$ dans les atomes de ^{15}N, ^1H et ^{13}C, est égal à l'unité * dans les atomes de ^{14}N ou ^2H. La méthode R.M.N. permet de déterminer la structure des molécules de certains composés organiques et la mobilité des particules dans les cristaux dans différentes conditions. Elle est de plus en plus appliquée dans l'étude de la cinétique des réactions chimiques et de leur mécanisme, de l'état des substances dans les solutions, des processus d'échanges protoniques entre molécules en solution, pour analyser des mélanges complexes de produits de réaction et dans d'autres buts encore.

---

* Tout comme le spin de l'électron (cf. p. 34), le spin d'une autre particule élémentaire ou d'un noyau atomique détermine leur moment cinétique propre (cf. cours de physique).

CHAPITRE III

LES GAZ

§ 28. Introduction. Les états d'agrégation des substances. La majorité des substances peut se trouver, en fonction des conditions extérieures (température et pression), à l'état gazeux, liquide ou solide, c'est-à-dire dans l'un ou l'autre des *états d'agrégation*. Certaines substances ne peuvent passer par tous ces trois états. D'autre part, on peut trouver des conditions telles qu'une substance donnée soit simultanément dans deux ou même trois états. Ainsi, l'eau, sous une pression de 4,579 mm de mercure et à une température de 0,010 °C, se trouve en équilibre stable entre ses trois états: la glace, le liquide et la vapeur d'eau.

Il correspond une seule forme d'état gazeux et d'état liquide à une combinaison chimique ou à un corps simple donné (si on ne tient pas compte des cristaux liquides). Par contre, à l'état solide, une même substance peut avoir deux, trois formes, ou même plus, se distinguant par leurs structures internes et leurs propriétés. Ce phénomène d'existence de plusieurs modifications d'une combinaison ou d'un corps simple s'appelle *polymorphisme*. La stabilité relative de l'une ou de l'autre de ces modifications dépend de la température et de la pression.

Le passage d'une substance de l'état liquide à l'état gazeux s'appelle *vaporisation*. Dans le cas particulier où la vaporisation ne se produit qu'à la surface du liquide, le phénomène s'appelle *évaporation*. Le passage correspondant de l'état solide à l'état gazeux et son inverse s'appellent *sublimation*. La transformation d'un gaz en liquide est dite *liquéfaction*. Dans ces deux derniers cas, on parle aussi de *condensation de la vapeur*. (Il en résulte que les états solides et liquides sont souvent appelés *états condensés*.) La transformation de l'état solide en état liquide s'appelle *fusion* et la transformation inverse *solidification* (ou *congélation*, si elle a lieu à une basse température). Le passage de l'une des modifications de l'état solide à une autre est la *transformation polymorphe*. On peut dire simplement *passage*.

Tous ces processus s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur (chaleur de vaporisation, d'évaporation, de sublimation, de fusion, de transformation polymorphe, etc.). De deux états ou de deux modifications d'une substance donnée, le plus stable à une température plus élevée (la pression étant la même),

sera celui dont la formation s'accompagne d'une absorption d'énergie. Lors d'une baisse de la température, le plus stable est, au contraire celui dont la formation s'accompagne du dégagement de chaleur. La fusion et l'évaporation donnent toujours lieu à une absorption de chaleur; aussi, l'état liquide est stable à des plus hautes températures que l'état solide, et l'état gazeux est stable à des températures plus élevées que l'état liquide (à pression constante).

§ 29. Nature de l'état gazeux. Gaz parfaits et gaz réels. On sait que les gaz sont constitués de molécules se déplaçant à grande vitesse et en ligne droite (tant qu'il n'y a pas de chocs) dans le volume qui leur est imparti. Ces chocs peuvent se produire soit sur d'autres molécules du gaz, soit sur les parois du récipient contenant le gaz. Dans ce dernier cas, une force apparaît qui agit sans interruption sur les parois. L'intensité de cette force par unité de surface est la *pression du gaz*. L'importance de cette pression, compte tenu de la petitesse extrême des molécules, montre bien que le nombre de chocs contre les parois est très grand et que les molécules se déplacent à de très grandes vitesses.

En comparaison du volume occupé par un gaz, le volume occupé par les molécules elles-mêmes est très petit dans les conditions habituelles. Pour s'en rendre compte, il suffit de remarquer que lors de la liquéfaction d'un gaz, son volume se trouve réduit de façon grossière, des milliers de fois, et cela non par suite d'une diminution du volume des molécules elles-mêmes, mais par suite de celle de l'espace intermoléculaire libre.

L'étude de l'état gazeux a conduit à définir la notion de *gaz parfait*. Ce terme désigne un gaz dont les propriétés respectent rigoureusement certaines lois (que nous examinerons par la suite) dites *lois du gaz parfait* *. Ces lois ne s'appliquent de façon satisfaisante aux gaz réels que pour une pression suffisamment basse, ou au moins pour une pression pas trop forte. Les causes principales de l'écart des propriétés des gaz réels de celles du gaz parfait sont les attractions mutuelles des molécules gazeuses et le fait que ces molécules ont un volume propre, phénomènes dont il n'est pas tenu compte dans l'établissement des lois du gaz parfait.

L'attraction mutuelle des molécules s'intensifie quand leurs distances relatives diminuent. De plus, le domaine occupé par les molécules augmente proportionnellement. Ainsi, à mesure que le volume d'une certaine quantité de gaz réel diminue (à la suite d'une augmentation de la pression ou d'une baisse de la température),

* Dans les cas où il sera question de différents gaz réels se trouvant dans les conditions où les lois du gaz parfait leur sont applicables, nous parlerons de gaz parfaits, au pluriel.

ses propriétés s'écartent de plus en plus de celles du gaz parfait. Inversement, *tout gaz réel peut être amené dans un état tel que les lois des gaz parfaits lui soient applicables avec une précision donnée, en diminuant suffisamment la pression ou en élevant suffisamment la température.* Ainsi, il n'existe pas de gaz auquel les lois des gaz parfaits soient applicables quelles que soient les conditions, mais ce concept correspond à cet état simple vers lequel tend un quelconque gaz quand sa pression baisse ou quand sa température augmente.

§ 30. Equation d'état des gaz parfaits. On appelle *équation d'état des gaz parfaits la relation qui lie entre elles les valeurs de la pression, du volume et de la température* (p, v et T). Cette relation pour le gaz parfait est obtenue en réunissant les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac, compte tenu de celle d'Avogadro *.

On arrive en définitive à l'équation

$$\boxed{pv = nRT} \qquad \text{(III, 1)}$$

qui est l'*équation d'état du gaz parfait* qu'on appelle aussi *équation de Mendéléev-Clapeyron.* Dans cette relation n exprime le nombre de moles du gaz, R est un coefficient constant se rapportant à une mole de gaz et ne dépendant ni de la nature du gaz, ni des conditions (évidemment dans les limites d'application des lois des gaz parfaits), mais seulement des unités choisies. Ce coefficient s'appelle *constante universelle des gaz.*

Si nous appliquons la relation (III, 1) à une seule mole ($n = 1$) et si nous désignons le volume de cette quantité de gaz (*volume molaire*) par V, nous obtenons:

$$\boxed{pV = RT} \qquad \text{(III, 2)}$$

Les équations (III, 1) et (III, 2) permettent de calculer l'un quelconque de leurs facteurs, si on connaît les autres.

L'équation d'état du gaz parfait se déduit aisément des lois de Boyle Mariotte et de Gay-Lussac et de la loi d'Avogadro. Considérons une certaine quantité de gaz qui occupe un volume v_1 à une température T_1 et sous une pression p_1 (point A, fig. 21). Soit v_2 le volume qu'elle occupe quand la température est T_2 et la pression p_2 (point B). Considérons le passage du premier état du gaz au second. Soient d'abord la pression constante et la température variant de T_1 à T_2 (point C; dans le cas général il importe peu laquelle des deux températures est la plus élevée). Si on désigne par v' le volume qu'occupe alors le

* Rappelons que d'après la loi d'Avogadro, des *volumes égaux de gaz différents contiennent, dans des conditions identiques de température et de pression, des nombres égaux de molécules.*

gaz, on a, d'après la loi de Gay-Lussac:

$$v' = \frac{T_2}{T_1} \cdot v_1 \qquad \text{(III, 3)}$$

Déterminons ensuite la variation du volume du gaz lorsqu'à température constante T_2, la pression passe de p_1 à p_2 (le sens de la variation importe peu

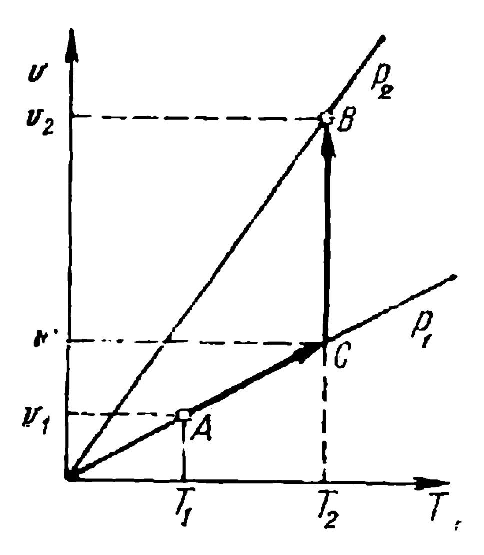


Fig. 21. Déduction de l'équation d'état du gaz parfait

dans le cas général). D'après la loi de Boyle-Mariotte, le volume v_2 est exprimé par la relation

$$v_2 p_2 = v' p_1$$

Portons dans cette relation la valeur de v' tirée de (III, 3):

$$v_2 p_2 = \frac{T_2}{T_1} v_1 p_1$$

Comme les conditions initiales et finales ont été prises absolument arbitraires, on a:

$$\frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_1 v_1}{T_1} = r \qquad \text{(III, 4)}$$

où r est une constante qui dépend évidemment de la quantité de gaz et qui lui est directement proportionnelle.

Si on a affaire à une mole de différents gaz, leur volume V doit être le même pour p et T identiques, et par conséquent le coefficient de proportionnalité est indépendant de la nature du gaz (dans les conditions d'application des lois des gaz parfaits). Si on le désigne par R, on obtient l'équation de Mendéléev-Clapeyron sous la forme (III, 2) et pour n moles de gaz sous la forme (III, 1).

La constante R est vraiment une constante *universelle* des gaz car elle ne dépend d'aucun facteur. Sa valeur numérique est facile à déterminer à l'aide de (III, 1), si l'on connaît le volume qu'occupe une quantité donnée d'un gaz quelconque à une température et sous une pression données (pour des conditions d'application des lois des gaz parfaits).

La valeur numérique de R dépend des unités choisies pour exprimer les autres grandeurs. Supposons que le gaz soit sous une pression

de 1 atmosphère — 760 mm Hg et que la température soit de 0 °C. Dans ces conditions une mole de gaz occupe un volume de 22,414 dm³, d'où :

$$R = \frac{p \cdot V}{T} = \frac{1 \cdot 22{,}414}{1 \cdot 273{,}150} = 0{,}082\,056 \ \text{dm}^3 \cdot \text{atmosphère/degré} \cdot \text{mole}$$

L'expression au numérateur a la dimension d'un travail ou d'une énergie. Elle peut être exprimée dans n'importe quelles unités d'énergie ou de travail. On se sert souvent dans les calculs physico-chimiques de calories, puisque c'est dans ces unités qu'on exprime la plupart du temps les divers effets énergétiques des réactions chimiques et des autres processus.

$$R = 1{,}9872 \approx 1{,}987 \ \text{cal/degré} \cdot \text{mole}$$

Dans tous les calculs il faut veiller soigneusement à ce que la valeur qu'on prend pour la constante des gaz corresponde aux unités dans lesquelles on exprime les autres grandeurs, et en tenir compte pour établir dans quelles unités est exprimé le résultat final. Les valeurs de R dans d'autres unités sont données dans l'Appendice I.

On peut se servir de la valeur arrondie de la constante des gaz : 0,0821 dm³·atmosphère/degré·mole ou 2,0 cal/degré·mole dans les calculs approchés.

Il est facile de mettre en évidence la liaison entre la constante des gaz et le travail de dilatation des gaz parfaits en écrivant la formule (III, 2), une fois pour la température T, une autre fois pour la température $T + 1$, la pression p restant la même. En les retranchant l'une de l'autre et en désignant la variation de volume par ΔV, nous obtenons $R = p\Delta V$, c'est-à-dire que la *constante universelle des gaz R est égale au travail de dilatation d'une mole de gaz parfait quand la température s'élève de 1°, la pression restant constante.*

§ 31. Calcul des propriétés des gaz parfaits. Les relations précédentes sont très largement appliquées pour le calcul des différentes propriétés des gaz. Le problème se réduit habituellement à choisir la forme la plus adéquate de l'équation, et y ayant porté les valeurs connues; à déterminer la valeur cherchée. Toutefois, pour ce faire, il est utile de connaître certains procédés qui réduisent les risques d'erreur.

Des problèmes très divers sont résolus grâce aux relations que nous venons de considérer. On peut les diviser en deux groupes.

Dans le *premier* entrent les cas où on détermine, à l'aide de l'équation d'état, un de ses facteurs tout en connaissant les autres. Par exemple, on doit trouver le volume qu'occupe 5,0 moles d'un gaz à 25 °C et sous une pression de 720 mm Hg. Nous pouvons laisser la pression en mm de mercure, ou, comme on le fait habituellement, l'exprimer en atmosphères. La relation (III, 1) nous permet alors d'écrire :

$$v = \frac{nRT}{p} = \frac{5{,}0 \cdot 0{,}0821 \cdot 298 \cdot 760}{720} = 129 \ \text{dm}^3$$

A partir de cette équation on peut résoudre de façon analogue d'autres problèmes.

Si la quantité de gaz est de g grammes, le nombre de moles n est donné par l'égalité

$$n=\frac{g}{M}\ .$$

où M est la masse moléculaire.

En remplaçant dans (III, 1) n par cette valeur, on a:

$$pv=\frac{g}{M}\cdot RT \qquad \text{(III, 5)}$$

N'importe quel facteur de cette relation peut être déterminé par la donnée des autres.

Si l'on connaît g, p, v et T dans (III, 5) on peut en déduire la masse moléculaire du gaz. Ce fait a été d'une grande importance pour la détermination des masses moléculaires à partir de données expérimentales, ainsi que pour l'étude des processus de dissociation des gaz.

Le *second* groupe de problèmes est constitué par les cas où il s'agit de déterminer la variation de l'un des facteurs des équations (III, 1) ou (III, 2), pour une variation donnée des autres grandeurs.

Pour résoudre de tels problèmes, il est dans le cas général commode d'éliminer la constante des gaz et d'écrire une égalité reliant directement les quantités connues et inconnues dans les deux états, sous la forme:

$$\frac{p_1v_1}{n_1T_1}=\frac{p_2v_2}{n_2T_2} \qquad \text{(III, 6)}$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à l'état connu et à l'état cherché. La relation (III, 5), pour M constant, conduit à une égalité analogue:

$$\frac{p_1v_1}{g_1T_1}=\frac{p_2v_2}{g_2T_2} \qquad \text{(III, 7)}$$

Si, d'après les données du problème, la température ou la pression, ou le volume, ou la masse du gaz garde une valeur constante, cette grandeur s'élimine par simplification. Dans le cas où la quantité de gaz est constante ($g_1 = g_2$), ainsi que la température ($T_1 = T_2$), les relations (III, 6) et (III, 7) deviennent:

$$p_1v_1=p_2v_2$$

Exemple 1. Quelle sera la pression dans un récipient de 100,00 dm³, s'il contient 300,00 g d'oxygène à une température de 26,85 °C ?

Solution. En se servant de (III, 5) et en exprimant p en fonction des autres grandeurs, on obtient:

$$p=\frac{gRT}{vM}=\frac{300{,}00\cdot 0{,}08205\cdot 300{,}00}{100{,}00\cdot 32{,}00}=2{,}308\ \text{atm}$$

Exemple 2. Réduire aux conditions normales * un volume de gaz de 20,0 dm³, à une température de 126,85 °C et sous une pression de 2,00 atm.

Solution. On tire de (III, 7) l'expression de v_2 en fonction des autres grandeurs, en tenant compte du fait que la quantité de gaz reste constante ($g_1=g_2$):

$$v_2=\frac{p_1v_1T_2}{T_1p_2}=\frac{2{,}00\cdot 20{,}0\cdot 273{,}15}{400{,}00\cdot 1}=27{,}315\cdot 27{,}3\ \text{dm}^3$$

---

* Réduire aux conditions normales, c'est déterminer le volume qu'occuperait une quantité donnée de gaz à 0 °C et sous une pression de 760 mm Hg (1 atm).

§ 32. Pressions partielles dans les mélanges de gaz parfaits. Dans les conditions usuelles, des gaz différents se mélangent complètement dans des proportions arbitraires. Dans les limites d'application des lois des gaz parfaits, la pression totale du mélange obtenu est donnée par la *loi de Dalton*:

la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions que chacun des gaz constituants exercerait individuellement, s'il occupait seul, à la même température, le même volume que le mélange.

Les gaz constituant le mélange sont appelés *composants du mélange*. Les pressions individuelles dont il est question sont égales pour les gaz parfaits aux *pressions partielles* qu'ils exercent dans le mélange lui-même. Ainsi, la pression totale d'un mélange gazeux p est égale à la somme des pressions partielles des composants du mélange (p_1, p_2, p_3 . . .):

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \qquad \text{(III, 8)}$$

Illustrons cela par un exemple: soient trois récipients d'une capacité de 1 litre chacun, le premier contenant de l'hydrogène sous une pression de 100 mm Hg, le second de l'oxygène sous une pression de 600 mm, le troisième de l'azote sous une pression de 900 mm. Si nous transvasons ces trois gaz dans un unique récipient de 1 litre lui-aussi, la pression totale qui y régnera sera:

$$p = (100 + 600 + 900) = 1\,600 \text{ mm Hg}$$

Les pressions partielles de chacun des gaz composant le mélange seront égales aux pressions individuelles qu'ils exerçaient respectivement quand ils occupaient chacun un volume de 1 litre.

Supposons que nous ayons un mélange de gaz contenant n_1, n_2, n_3 . . . moles des divers composants. Le nombre total de moles dans le mélange sera $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ Si le mélange occupe un volume v à la température T, les pressions partielles de ses composants p_1, p_2, p_3 . . . devront, d'après ce qui précède, satisfaire aux relations suivantes qui définissent leurs pressions individuelles à l'état pur:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1RT}{v} \\ p_2 &= \frac{n_2RT}{v} \\ p_3 &= \frac{n_3RT}{v}, \text{ etc.} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III, 9)}$$

Puisque la pression totale p est égale à la somme des pressions partielles, on a:

$$p = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\,\frac{RT}{v} = \frac{nRT}{v} \qquad \text{(III, 10)}$$

Il en résulte que

l'équation d'état du gaz parfait s'applique aussi bien à chacun des composants d'un mélange et au mélange lui-même qu'aux gaz individuels.

En divisant la relation (III, 9) par (III, 10) et en simplifiant les grandeurs égales, on obtient:

$$p_1 = \frac{n_1}{n} \cdot p ; \quad p_2 = \frac{n_2}{n} \cdot p ; \quad p_3 = \frac{n_3}{n} \cdot p \qquad \text{(III, 11)}$$

Les rapports du nombre de moles d'un composant donné au nombre total de moles d'un mélange $\frac{n_1}{n}$, $\frac{n_2}{n}$, $\frac{n_3}{n}$ . . . s'appellent *fractions molaires* *. A l'aide de ces grandeurs, la relation (III, 11) peut s'énoncer de la manière suivante:

la pression partielle d'un quelconque composant d'un mélange gazeux est égale à la pression totale du mélange multipliée par sa fraction molaire dans le mélange.

Tout cela ne s'applique qu'aux mélanges de gaz parfaits.

Exemple. L'air sec contient ses principaux composants dans les proportions suivantes (en %):

Azote	78,03
Oxygène	20,99
Argon	0,933
Gaz carbonique . . .	0,03

Déterminons les pressions partielles de ces gaz quand la pression atmosphérique est de 740,0 mm Hg.

Solution. La fraction molaire coïncide pour les gaz parfaits avec la fraction volumique. D'après les relations (III, 9), où l'on pose $n = 1$ (c'est-à-dire en prenant une mole d'air), on obtient:

$$p_{N_2} = 0{,}7803 \cdot 740{,}0 = 577{,}4 \text{ mm Hg}$$
$$p_{O_2} = 0{,}2099 \cdot 740{,}0 = 155{,}3 \text{ » »}$$
$$p_{Ar} = 0{,}00933 \cdot 740{,}0 = 6{,}90 \text{ » »}$$
$$p_{CO_2} = 0{,}0003 \cdot 740{,}0 = 0{,}222 \text{ » »}$$

§ 33. Théorie cinétique des gaz. Les bases de la théorie des gaz furent posées au XVIII[e] siècle par M. Lomonossov et D. Bernoulli et au XIX[e] siècle par J. C. Maxwell et L. Boltzmann.

La théorie cinétique des gaz élémentaire découle des hypothèses que nous avons exposées au début de ce chapitre, c'est-à-dire: 1) celle d'un mouvement chaotique continu des molécules du gaz qui entrent en collision les unes avec les autres et avec les parois du récipient; 2) celle que les dimensions des molécules sont négli-

* Ces grandeurs sont d'un large usage dans la pratique. On y recourt non seulement pour les mélanges gazeux mais aussi pour les mélanges liquides, les solutions, etc.

geables vis-à-vis des distances qui les séparent; 3) celle de l'absence d'une attraction notable entre les molécules.

En appliquant au mouvement des molécules les lois de la mécanique on aboutit, moyennant quelques suppositions de nature à simplifier le problème, à plusieurs relations importantes.

La théorie cinétique des gaz parfaits montre que

$$p = \frac{N m \bar{u}^2}{3} \tag{III, 12}$$

où p est la pression du gaz;
N le nombre de molécules du gaz par cm^3;
m la masse d'une molécule;
$\bar{u}$ la vitesse quadratique moyenne des molécules déterminée par la relation

$$\bar{u}^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \ldots + u_N^2}{N} \tag{III, 13}$$

où $u_1, u_2, u_3, \ldots u_N$ sont les vitesses des molécules isolées.

Si on multiplie les deux membres de l'égalité (III, 12) par le volume molaire du gaz V exprimé en cm^3 et si on désigne le nombre de molécules d'une mole (nombre d'Avogadro) par $N_0 = NV$, on obtient:

$$\boxed{pV = \frac{1}{3} N_0 m \bar{u}^2} \tag{III, 14}$$

Cette relation est l'*équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz.*

En remplaçant dans (III, 14) le produit pV par la quantité égale RT et en écrivant à part, dans le membre de droite l'expression $\frac{m\bar{u}^2}{2}$ qui représente l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules, on a:

$$RT = \frac{2}{3} N_0 \frac{m\bar{u}^2}{2} \tag{III, 15}$$

Désignons l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules par $\varepsilon = \frac{m\bar{u}^2}{2}$, nous pouvons alors écrire cette relation sous la forme:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{N_0} = \frac{3}{2} kT \tag{III, 16}$$

où $k = \frac{R}{N_0}$ est la *constante de Boltzmann.*

L'équation (III, 16) signifie que la *température absolue d'un gaz parfait mesure l'énergie cinétique de ses molécules et qu'elle lui est directement proportionnelle.*

Quand on mélange deux gaz dont les molécules ont des énergies cinétiques différentes, ces dernières tendent à s'égaliser par suite des collisions entre les molécules.

Quand on mélange deux gaz ayant la même température, leur température ne varie pas, donc l'énergie cinétique de leurs molécules reste, elle aussi, constante. Cela signifie que les *molécules des gaz ayant une même température ont aussi les énergies cinétiques égales.*

Tous les gaz qui se trouvent dans des conditions de température et de pression identiques, et telles que les lois des gaz parfaits puissent s'appliquer, ont un même volume molaire. Dans les conditions normales, c'est-à-dire à 0 °C et sous une pression de 760 mm Hg, le volume d'une mole de gaz parfait est égal à 22,4140 l. Ce volume changera si la température ou la pression varie, mais dans des conditions identiques l'égalité des volumes molaires de différents gaz se conserve.

Pour les gaz difficilement liquéfiables (H_2, He, N_2, CO, O_2, etc.), les écarts au volume molaire des gaz parfaits dépassent à peine 0,1 %, mais pour la plupart des autres gaz, ils n'atteignent pas 1 %. Ceci permet d'appliquer à ces gaz les lois des gaz parfaits dans les calculs pratiques qui ne demandent pas une grande précision.

Toutefois, de nombreux gaz présentent des écarts plus importants. Il ne dépend que de la précision recherchée et des conditions de pouvoir ou non les traiter comme des gaz parfaits.

§ 34. Vitesses des molécules dans les gaz. On peut déterminer, à l'aide de la relation (III, 15), la vitesse quadratique moyenne des molécules. Le produit N_0m (du nombre de molécules contenues dans une mole N_0 par la masse d'une molécule m) est égal à la masse d'une mole; remplaçons-le par M, valeur numériquement égale de la masse moléculaire. On obtient alors, en résolvant (III, 15) par rapport à $\bar{u}$:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad \text{(III, 17)}$$

Cette relation permet de déterminer la vitesse quadratique moyenne des molécules pour une température donnée, si on connaît la masse moléculaire du gaz. Elle signifie que *pour chaque gaz la vitesse quadratique moyenne des molécules est directement proportionnelle à la racine carrée de la température absolue et que pour des gaz différents, à la même température, elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de leurs masses moléculaires*, c'est-à-dire que plus les masses des molécules sont petites, plus leurs vitesses sont grandes.

Pour trouver la valeur absolue de la vitesse à l'aide de la relation (III, 17), il est indispensable de tenir compte de ce que R est

exprimée ici en ergs, et que sa valeur nimérique est donc : 8,3143·10⁷. Donc pour l'oxygène, par exemple, on a pour 0 °C :

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}3143 \cdot 10^7 \cdot 273{,}15}{32{,}00}} = 4\,614 \text{ cm/s} = 461 \text{ m/s}$$

Pour établir l'équation fondamentale de la théorie cinétique des gaz, nous avons d'abord admis que les différentes molécules du gaz pouvaient se mouvoir à différentes vitesses, mais par la suite, nous avons simplifié notre raisonnement en introduisant la notion de vitesse quadratique moyenne. On peut se demander si cette simplification était légitime.

Il est facile de se rendre compte qu'aucune des molécules gazeuses ne peut avoir en permanence une vitesse constante. A chaque rencontre de deux molécules, les énergies cinétiques se répartissent entre elles de la façon la plus diverse en fonction des conditions de la collision ; seule la *somme de ces énergies reste constante*.

Par conséquent, si même on supposait qu'à un moment donné toutes les molécules d'un gaz avaient des vitesses égales, il serait évident que cette égalité ne se conserverait pas un seul instant. Par suite de la très grande fréquence des rencontres et du caractère désordonné du mouvement, on aboutirait instantanément à la répartition la plus probable de l'énergie entre les molécules, qui serait établie à l'aide de la théorie des probabilités.

La théorie des probabilités permet d'établir d'abord la *loi de distribution des vitesses des molécules* (*loi de Maxwell*). On peut déduire de cette loi la proportion de molécules ayant exactement la vitesse quadratique moyenne dans des conditions données, ainsi que la proportion de celles qui s'en écartent d'une valeur ou d'une autre. L'expression mathématique de cette loi est fort complexe. Nous nous bornerons ici à l'examen de la représentation graphique de cette fonction. Si le nombre de molécules dN dont les vitesses sont comprises entre u et $u + du$ est exprimé par rapport au nombre total de molécules N, la variation de la quantité $\frac{dN}{Ndu}$ en fonction de la vitesse est représentée par les courbes de la fig. 22. Ces courbes ont des maxima nettement marqués et elles s'étendent plus du côté des grandes vitesses. La vitesse u_m correspondant au maximum de la courbe est la plus probable. Elle ne coïncide pas avec la vitesse moyenne, puisque la courbe est asymétrique.

La courbe de distribution des vitesses d'un gaz donné ne dépend que de la température ; quand la température s'élève, les vitesses des molécules augmentent et la courbe de leur distribution est déportée vers la droite. En même temps la valeur du maximum de la courbe diminue, comme on le voit fig. 22, où on a représenté les courbes pour deux températures différentes.

Diverses méthodes expérimentales, indépendantes les unes des autres, ont permis de vérifier cette loi. Le *Tableau 9* montre la distribution des vitesses des molécules d'azote à la température ambiante.

La surface comprise entre la courbe et l'axe des abscisses, dans la partie des vitesses élevées et à droite d'une abscisse donnée (par exemple, $u = A$) détermine la proportion de molécules dont les

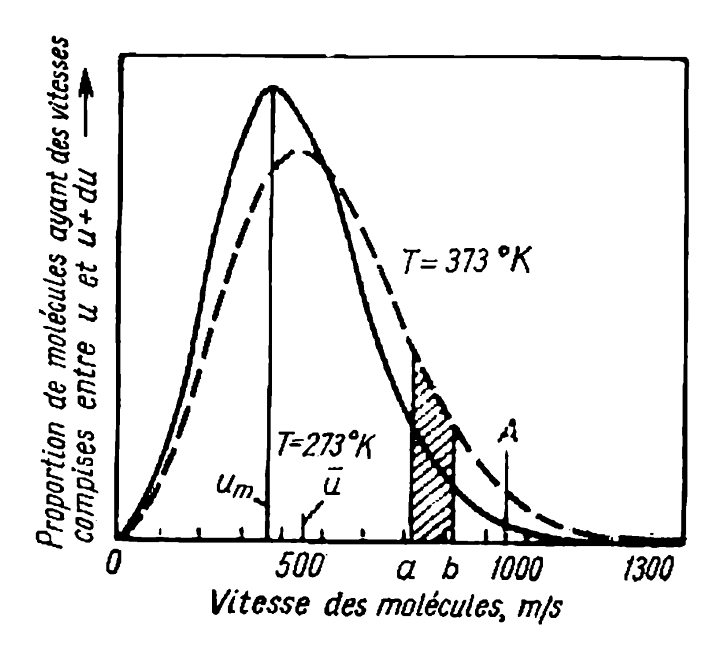


Fig. 22. Distribution des vitesses des molécules

vitesses sont supérieures à A (fig. 22). Il est évident qu'avec l'élévation de la température (par exemple, quand on passe de 273 à 373 °K), cette proportion croît rapidement ; ce fait a une grande importance pour les processus d'évaporation, la cinétique des réactions chimiques, etc.

Tableau 9

Distribution des vitesses des molécules d'azote à la température ambiante

Intervalle de vitesses, m/s	Nombre de molécules en % du nombre total	Intervalle de vitesses, m/s	Nombre de molécules en % du nombre total
De 0 à 100	1	De 500 à 700	24
De 100 à 300	25	De 700 à 900	7
De 300 à 500	42	Plus de 900	1

§ 35. Capacité calorifique des gaz. On appelle *capacité calorifique d'un système le rapport de la quantité de chaleur qui lui est communiquée à l'élévation de température qui en résulte.* Nous limiterons cette définition aux cas où le processus consiste en une simple élévation ou une simple baisse de température du système et ne comprend pas de réaction chimique, de passage d'un état à l'autre, de dissolution, etc.

La capacité calorifique d'un système, correspondant à une variation infiniment petite de la température, est dite *capacité calorifique vraie.*

Quand la capacité calorifique est rapportée à 1 g de substance, on parle de chaleur spécifique et on la désigne par c; quand elle est rapportée à un atome-gramme, on l'appelle *capacité calorifique atomique*, et quand elle est rapportée à une mole, on l'appelle *capacité calorifique molaire* (ou *moléculaire*) et elle est désignée par C. Nous n'allons considérer que les capacités calorifiques atomiques ou molaires, puisque dans ce cas toutes les relations sont notablement simplifiées. Il est évident que l'on a les relations $C = Mc$ et $C = Ac$, où M est la masse moléculaire et A la masse atomique.

La quantité de chaleur est exprimée habituellement en *calories* (ou en *kilocalories*) ou en *joules* (ou en *kilojoules*). De nos jours le *joule* (absolu) est l'unité fondamentale d'énergie et la calorie est considérée comme unité auxiliaire définie par rapport au joule. De plus, on emploie deux calories différant quelque peu par leurs valeurs: la *calorie thermique* égale à 4,1840 joules (nous n'employons que celle-ci dans cet ouvrage) et la *calorie technique* (4,1868 joules). Parfois on a recours à la calorie égale à 4,1855 joules. Une *kilocalorie* (kcal) vaut mille calories, c'est-à-dire 1 kcal = 1 000 cal.

Suivant les conditions dans lesquelles se produit l'élévation de température, on distingue plusieurs sortes de capacités calorifiques. Dans le cas où le volume reste constant, la capacité calorifique C_V de la substance s'appelle *capacité calorifique isochore* (capacité calorifique à volume constant). Toute l'énergie communiquée à la substance sert à augmenter son énergie interne, puisque l'échauffement à volume constant ne produit aucun travail externe. La capacité calorifique à pression constante, C_p, est dite *capacité calorifique isobare.* Dans ces conditions d'échauffement, en plus de l'énergie dissipée à augmenter l'énergie de la substance, il faut tenir compte du travail effectué pendant que la substance se dilate pour vaincre la pression externe. Ce travail exige une dépense d'énergie supplémentaire, aussi la *capacité calorifique isobare* est-elle plus grande que la *capacité calorifique isochore.*

Il est difficile de conserver constant le volume des liquides et des solides quand on fait varier la température. Aussi, dans la plupart des cas, n'est-il pas indispensable de déterminer pour eux la valeur de C_V. En revanche, on peut échauffer (ou refroidir) les gaz en maintenant constants le volume ou la pression. Il est facile d'établir la relation entre C_p et C_V pour les gaz parfaits. En effet, la différence $C_p - C_V = A$ exprime le travail effectué par le gaz pour vaincre la pression externe quand sa température s'élève de 1°, la pression restant constante.

Comme nous l'avons vu (§ 30), ce travail est égal à la constante des gaz, et donc :

$$C_p - C_V = R = 1{,}987 \text{ cal/degré}\cdot\text{mole} \qquad \text{(III, 18)}$$

c'est-à-dire que *pour un gaz parfait, la différence entre les capacités calorifiques molaires, isobare et isochore, est égale à la constante des gaz R.*

Examinons la façon dont se disperse l'énergie quand on échauffe un gaz. Si l'augmentation de température se fait à volume constant, toute l'énergie absorbée sert à augmenter l'énergie interne du gaz.

Les forces d'attraction entre molécules sont nulles pour un gaz parfait ; elles sont très petites pour un gaz réel dans les conditions habituelles. Aussi peut-on considérer que toute la chaleur est dépensée à augmenter l'énergie des molécules elles-mêmes, c'est-à-dire à augmenter l'énergie de translation et de rotation des molécules en entier et l'énergie de vibration des atomes et des groupes d'atomes qui les constituent. (Pour des températures très élevées, il faut aussi tenir compte du passage des électrons à des niveaux énergétiques plus élevés et même de leur séparation de l'atome, mais nous bornant ici au domaine des températures usuelles, nous pouvons négliger cette dépense d'énergie.)

Commençons notre examen par le cas le plus simple, celui d'*un gaz monoatomique*. Ici toute la chaleur n'est dépensée qu'à accélérer le mouvement de translation des molécules, puisque dans les molécules monoatomiques il ne peut y avoir aucun mouvement vibratoire intramoléculaire. On peut toujours considérer que de telles molécules sont sphériques et que, par conséquent, il n'y a pas lieu de tenir compte de leur mouvement de rotation, puisque cette rotation n'influe pas sur l'échange d'énergie lors des collisions.

L'énergie moyenne de translation d'une molécule de gaz parfait est déterminée par la relation (III, 16). Il est évident que l'énergie correspondante d'une mole (ou N_0 molécules) sera :

$$E = \frac{3}{2} RT \qquad \text{(III, 19)}$$

La variation de E lors d'une élévation de température de T à $T+1$ est égale à :

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \qquad \text{(III, 20)}$$

Cette quantité d'énergie est égale à la capacité calorifique isochore C_V, c'est-à-dire :

$$C_V = \frac{3}{2} R = 2{,}98 \text{ cal/degré·mole} \qquad \text{(III, 21)}$$

Donc, *pour un gaz parfait monoatomique, C_V est approximativement égale à 3 cal/degré·mole; elle ne dépend ni de la température ni de la nature du gaz.*

Sachant que $C_p - C_V = R$, nous avons, pour la capacité calorifique isobare :

$$C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = 4{,}97 \text{ cal/degré·mole} \qquad \text{(III, 22)}$$

Les données expérimentales rassemblées au *Tableau 10* confirment ces calculs.

Tableau 10

Capacités calorifiques C_p et C_V (cal/degré·mole) de quelques gaz à 15 °C

Gaz	C_p	C_V	$C_p - C_V$	$\frac{C_p}{C_V}$	Gaz	C_p	C_V	$C_p - C_V$	$\frac{C_p}{C_V}$
He	4,99	3,00	1,99	1,66	HCl	7,07	5,01	2,06	1,41
H_2	6,82	4,83	1,99	1,41	Cl_2	8,14	6,00	2,14	1,36
CO	6,93	4,93	2,00	1,40	CO_2	8,75	6,71	2,04	1,30
N_2	6,93	4,94	1,99	1,40	SO_2	9,70	7,52	2,18	1,29

Parfois on a recours au rapport $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$. Pour des gaz monoatomiques parfaits, on obtient :

$$\gamma = \frac{5}{2} R : \frac{3}{2} R = 1{,}67 \qquad \text{(III, 23)}$$

Quand les molécules du gaz sont *diatomiques*, l'énergie de translation des molécules peut varier, ainsi que leur énergie de rotation et celle de vibration des atomes et des groupes d'atomes qui les constituent.

Les mouvements vibratoires ne s'observant qu'à de très hautes températures dans les molécules diatomiques, pour simplifier, nous

n'en tiendrons pas compte ici. Nous nous bornerons à caractériser le mouvement de rotation.

La résolution de ce problème par les méthodes de la théorie cinétique oblige, bien sûr, à compléter notre représentation des molécules et à tenir compte non seulement de leurs dimensions propres, mais aussi de ce qu'elles ne sont pas toujours de forme sphérique. Le mouvement de translation des molécules peut être

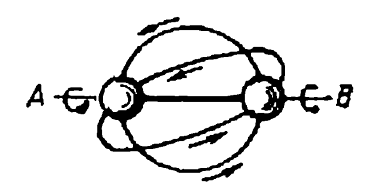


Fig. 23. Rotation d'une molécule diatomique

décomposé en trois composantes indépendantes suivant trois axes de coordonnées. Dans le cas général, le mouvement de rotation des molécules polyatomiques peut lui aussi être décomposé en trois composantes indépendantes de la rotation autour de trois axes. La théorie cinétique recourt alors à la notion de *nombre de degrés de liberté d'une molécule, c'est-à-dire à celle de nombre de composantes indépendantes d'un mouvement d'une espèce donnée.*

Dans le cas de molécules diatomiques, les rotations autour de l'axe qui joint les centres des atomes (axe AB, fig. 23) n'entraînent pas de dépense d'énergie et n'ont aucune influence sur les transmissions d'énergie lors des collisions. Par conséquent, le mouvement de rotation n'a dans les molécules diatomiques que deux degrés de liberté qui correspondent aux rotations autour de deux axes perpendiculaires à l'axe AB.

Le grand nombre de collisions entraîne une répartition très rapide de l'énergie interne des molécules entre les différents mouvements. La théorie cinétique montre que le *chaos moléculaire conduit à une répartition, en moyenne, uniforme de l'énergie interne des molécules entre tous les degrés de liberté.* De même l'énergie absorbée par une molécule sous forme de chaleur quand on échauffe la substance se répartit également entre tous les degrés de liberté ; aussi la capacité calorifique isochore d'un gaz dépend, avant tout, du nombre de degrés de liberté de ses molécules.

Nous avons établi plus haut que l'énergie de translation des molécules d'une mole de gaz est égale à $E = \frac{3}{2} RT$ (III, 19), et donc que la capacité calorifique isochore des gaz dont les molécules ne sont animées que d'un mouvement de translation est égale à $C_V = \frac{3}{2} R$. Sachant que le mouvement de translation possède trois degrés de liberté, il est facile de conclure que l'*énergie qui correspond à chacun*

des degrés de liberté est égale à $^1/_2RT$, et que la partie de la capacité calorifique isochore correspondant à un degré de liberté est égale à $^1/_2R$.

Les molécules diatomiques possèdent, en plus des trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation. Pour les molécules ayant au total cinq degrés de liberté, la capacité calorifique isochore est égale à:

$$C_V = \frac{5}{2} R = 4{,}97 \text{ cal/degré}\cdot\text{mole} \qquad \text{(III, 24)}$$

et la capacité calorifique isobare est:

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2} R = 6{,}95 \text{ cal/degré}\cdot\text{mole} \qquad \text{(III, 25)}$$

le rapport de ces capacités calorifiques sera:

$$\gamma = \frac{6{,}95}{4{,}97} = 1{,}40 \qquad \text{(III, 26)}$$

Le *Tableau 10* montre que les données expérimentales, se rapportant à la température ambiante, concordent en général assez bien avec ces déductions. Toutefois, la capacité calorifique dépend dans une certaine mesure de la température. En particulier si la température est très basse (proche du zéro absolu), ou au contraire très élevée, cette dépendance devient très sensible et la capacité calorifique présente des écarts systématiques des valeurs indiquées. Dans le domaine des basses températures, ces écarts résultent de ce que le mouvement de rotation des molécules s'atténue et cesse de se manifester (il dégénère). Dans celui des températures élevées, ils sont provoqués par l'amplification des vibrations intramoléculaires, par des sauts des électrons, ainsi que par quelques autres phénomènes.

Le mouvement de rotation des *molécules polyatomiques* non linéaires d'un gaz jouit d'un troisième degré de liberté; il s'ensuit une augmentation des capacités calorifiques:

$$\left.\begin{aligned} C_V &= \frac{6}{2} R = 3R \\ C_p &= \frac{8}{2} R = 4R \\ \gamma &= \frac{4}{3} = 1{,}33 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III, 27)}$$

De plus, dans ce cas, les influences des rotations internes (d'une partie de la molécule par rapport à l'autre) que nous avons négligées, tout comme celles des mouvements vibratoires à l'intérieur

de la molécule deviennent beaucoup plus notables. Ces influences ne se prêtent pas à des calculs aussi simples : le principe de l'équipartition de l'énergie entre les divers degrés de liberté ne s'applique plus et l'élévation de la température peut non seulement intensifier les vibrations, mais aussi les étendre à un grand nombre de liaisons.

Les données rassemblées au *Tableau 10* montrent que les capacités calorifiques des gaz à molécules polyatomiques sont plus grandes que celles déterminées à l'aide des égalités (III, 27). Les capacités calorifiques augmentent avec l'élévation de la température et par exemple pour N_2, C_p passe de 7 cal/degré·mole à 300 °K à 7,8 à 1 000 °K et à 9,1 cal/degré·mole à 5 000 °K.

§ 36. Gaz réels. Les lois des gaz parfaits ne s'appliquent pas en toute rigueur aux gaz réels. Cependant, comme on l'a vu au § 29, quelle que soit la température on peut aboutir, en diminuant suffisamment la pression, à un écart des propriétés des gaz parfaits inférieur à toute grandeur finie donnée.

Les écarts présentés par les propriétés des gaz réels (de l'air) vis-à-vis de celles déduites de la loi de Boyle ont été étudiés par M. Lomonossov. V. Regnault et D. Mendéléev se sont livrés à des expériences précises et très approfondies et ce dernier a prévu que suivant les conditions ces écarts à la loi de Boyle pouvaient non seulement se distinguer par leurs valeurs, mais aussi par leurs signes (c'est-à-dire par leur sens) et qu'à la limite de ces deux domaines, le gaz devait être régi par la loi de Boyle.

L'élévation de la pression et l'abaissement de la température augmentent la concentration des molécules du gaz et diminuent leurs distances relatives. Ceci accroît les écarts de valeurs entre les propriétés des gaz réels et des gaz parfaits. La fig. 24 permet de comparer les valeurs de pv pour quelques gaz et pour le gaz parfait, quand la pression devient forte. Les courbes rapportées à une température constante montrent la variation de pv en fonction de la pression. Puisque le gaz parfait vérifie la relation : $pv = nRT$, pv est représenté en fonction de p par une droite parallèle à l'axe des pressions, quelle que soit la température constante.

Il est à remarquer, comme Mendéléev l'avait montré, qu'à côté des isothermes dont la variation est croissante et monotone pour n'importe quelle pression, il existe des isothermes ayant un minimum et qui passent par un point où la relation $pv =$ const est satisfaite.

Ce phénomène s'explique de la façon suivante : quand on comprime un gaz, par suite du rapprochement des molécules les forces d'attraction entre les molécules s'intensifient et le volume du gaz diminue plus facilement, donc le produit pv décroît. Mais quand

les molécules deviennent très proches les unes des autres, l'existence de leur volume propre (ce volume ne dépend pas de la pression) commence à se manifester, et avec l'augmentation de la pression extérieure, le volume du gaz diminue dans une mesure moindre que ne le ferait celui d'un gaz parfait, c'est-à-dire que le produit *pv* croît.

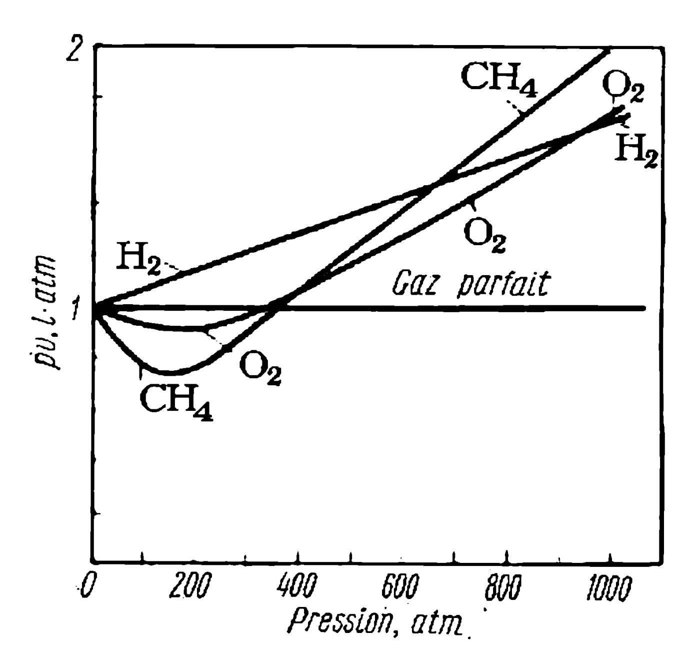


Fig. 24. Isothermes *p*-*pv* de quelques gaz à pression élevée (à $t = 0$ °C)

Dans la région des basses pressions, toutes les isothermes ont une partie horizontale (qui n'apparaît pas toujours si l'échelle est grande). C'est ce qui découle de la loi de Boyle-Mariotte, ($pv =$ $=$ const).

Le comportement de l'azote aux faibles pressions (à 0 °C) est représenté par un diagramme analogue, fig. 25. Les données expérimentales confirment que les lois du gaz parfait s'appliquent dans ces limites de pression à beaucoup de gaz réels (azote, hydrogène, oxygène, oxyde de carbone, etc.).

Si on se réfère aux résultats d'une expérimentation plus large, portant sur divers gaz, il apparaît que leurs écarts aux gaz parfaits se présentent de la façon suivante, toutes les conditions extérieures étant approximativement identiques.

C'est aux gaz les plus difficilement liquéfiables (comme l'hydrogène, l'hélium et le néon) que les lois des gaz parfaits s'appliquent le mieux. Elles rendent compte d'une façon satisfaisante du comportement, dans des conditions habituelles et sous des pressions pas très élevées, de gaz tel que l'azote, l'oxygène, l'argon, l'oxyde de carbone, le méthane, gaz dont les températures d'ébullition sont proches de celle de l'air liquide.

Pour tous les gaz de ces deux groupes, même si la pression atteint 50 atm, l'écart présenté par la valeur de pv par rapport à celle déduite de l'équation d'état du gaz parfait ne dépasse pas 5%. En revanche, les valeurs de pv pour le gaz parfait diffèrent déjà sous la pression atmosphérique de 2 à 3% de celles qu'on trouve expérimentalement pour des gaz facilement condensables, comme le gaz carbonique,

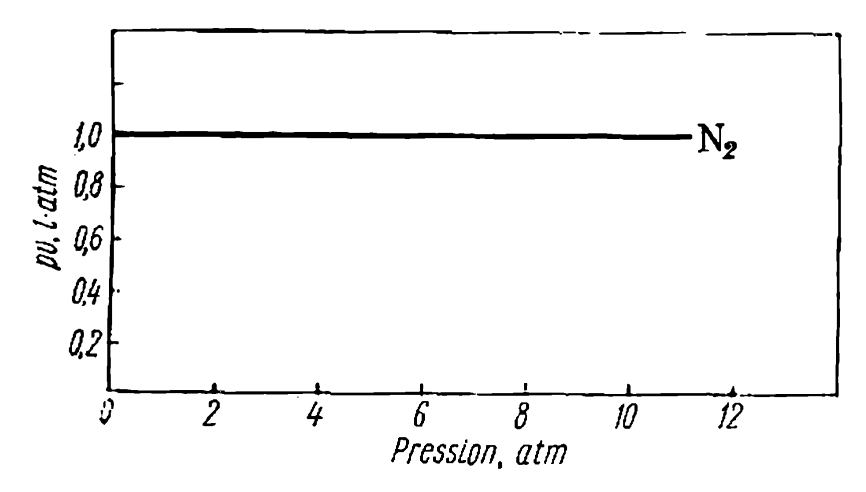


Fig. 25. Isotherme p-pv de l'azote aux basses pressions

l'anhydride sulfureux, le chlore, le chlorure de méthyle, etc. Ainsi, dans les cas où une certaine précision des résultats est exigée, l'application à ces gaz des lois des gaz parfaits ne se justifie même pas pour la pression atmosphérique.

§ 37. La liquéfaction des gaz. Une importante augmentation de la pression peut provoquer la condensation d'un gaz. La fig. 26 représente une série d'isothermes du gaz carbonique CO_2 obtenues expérimentalement par Amagat. La forme de l'isotherme 0 °C indique que si on comprime CO_2 en commençant par de faibles pressions, la diminution du volume s'accompagne d'abord d'une élévation de la pression, puis quand la pression et le volume atteignent le point D, la diminution du volume cesse de faire varier la pression tant que le point B n'est pas atteint. Ensuite la moindre diminution du volume se traduit par une très grande élévation de la pression.

Les isothermes 10 et 20 °C présentent les mêmes particularités, à la différence près que les segments horizontaux $B'D'$ et $B''D''$ correspondant à la diminution du volume à pression constante deviennent, à mesure que la température s'accroît, de plus en plus petits. Ils se réduisent à un point C quand la température atteint 31,0 °C et disparaissent par la suite.

L'examen du processus montre que lorsque le volume du gaz, comprimé à la température constante 0 °C atteint la valeur repré-

sentée par le point D la *condensation du gaz* commence. La diminution ultérieure du volume du gaz se traduit par une diminution de la quantité de gaz au profit du liquide. Le processus de condensation se poursuit à pression constante jusqu'au moment où tout le gaz est transformé en liquide, ce qui a lieu au point B.

La diminution ultérieure du volume, c'est-à-dire la compression du liquide, demande des pressions beaucoup plus élevées par suite de la faible compressibilité du liquide. Dans les états représentés

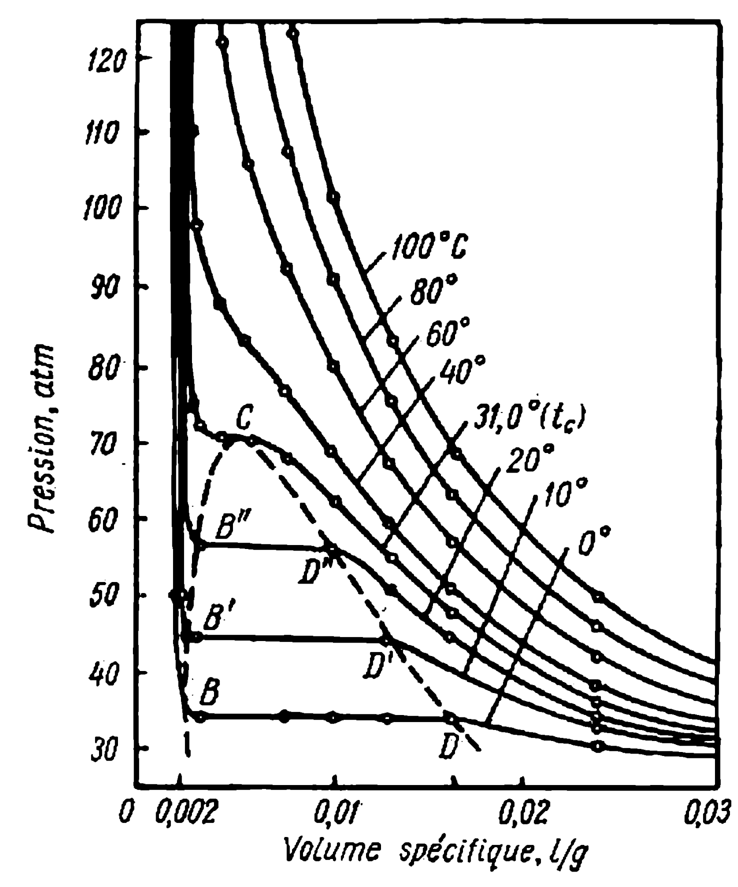


Fig. 26. Isothermes V-p de CO_2 d'après les données expérimentales

par D, D', D'', le gaz est appelé *vapeur saturée* et dans les états B, B', B'', le liquide est appelé *liquide saturé*. L'intérieur de la région délimitée par ces points (représentée par la courbe en pointillé) correspond à la présence simultanée de dioxyde de carbone à l'état gazeux et à l'état liquide.

Il faut remarquer en particulier que le point C correspond à l'*état critique*. Il est situé sur l'isotherme au-dessus de laquelle la condensation du gaz ne se produit plus quelle que soit la pression; plus précisément, le gaz carbonique ne se sépare plus en deux couches, celle du liquide et celle du gaz. Cette température s'appelle *température critique* t_c ou T_c. La pression représentée par le point C est la *pression critique* p_c, tandis que le volume correspondant est le volume critique V_c. Le point C est dit *point critique*. Aujourd'hui,

ces grandeurs ont été mesurées pour un grand nombre de combinaisons chimiques et de corps simples. On a rassemblé dans le *Tableau 11* les paramètres critiques d'un certain nombre de substances.

Tableau 11

Paramètres critiques t_c, p_c, V_c, constantes a et b de l'équation de Van der Waals, températures de solidification t_{sol} et températures d'ébullition $t_{éb}$ à 760 mm Hg

Substance	t_c °C	p_c atm	V_c cm³/mole	$\frac{RT_c}{p_cV_c}$	a atm·cm⁶/mole	b cm³/mole	t_{sol} °C	$t_{éb}$ °C
He	—267,9	2,26	57,8	3,31	$0{,}035\cdot10^6$	23,9	—271,4	—268,44
H_2	—239,9	12,80	65,0	3,28	$0{,}245\cdot10^6$	26,7	—259,20	—252,77
N_2	—147,0	33,54	90,1	3,43	$1{,}35\cdot10^6$	38,6	—210,01	—195,82
CO	—140	34,5	93,1	3,40	$1{,}46\cdot10^6$	39,6	—205,06	—191,50
O_2	—118,4	50,1	78	3,28	$1{,}37\cdot10^6$	31,9	—218,76	—182,97
CH_4	—82,1	45,8	99,0	3,46	$2{,}26\cdot10^6$	42,8	—182,49	—161,58
CO_2	31,0	72,9	94,0	3,64	$3{,}61\cdot10^6$	42,8	—56,16	—78,48 *
C_2H_6	32,27	48,20	148	3,51	$5{,}50\cdot10^6$	65,0	—182,81	—88,63
NH_3	132,3	111,3	72,5	4,11	$4{,}20\cdot10^6$	37,4	—77,76	—33,43
Cl_2	144,0	76,1	124	3,63	$6{,}50\cdot10^6$	56,2	—101,00	—34,06
SO_2	157,5	77,8	122	3,73	$6{,}77\cdot10^6$	56,8	—75,48	—10,02
SO_3	218,2	83,8	126	3,82	$8{,}18\cdot10^6$	60,1	62,2	43,3
n-C_6H_{14}	234,7	29,94	368	3,78	$24{,}5\cdot10^6$	174,0	—95,320	68,740
C_6H_6	289,5	48,6	260	3,65	$18{,}5\cdot10^6$	118,5	5,533	80,099
H_2O	374,2	218,3	56	4,34	$5{,}45\cdot10^6$	30,4	0,0	100,00

* Température de sublimation à 760 mm Hg.

L'existence de la température critique fut révélée en 1860 par D. Mendéléev grâce à l'étude de certaines propriétés des *liquides*, comme la variation de la tension superficielle avec la température (§ 138). Il l'avait baptisée *température d'ébullition absolue* des liquides, et avait démontré qu'au-dessus de cette température une substance ne pouvait pas se trouver à l'état liquide. En 1869, Th. Andrews a abouti à une conclusion analogue en étudiant la compressibilité des *gaz* et des *vapeurs* (dioxyde de carbone, et, moins en détail, ammoniac, chlorure d'hydrogène, sulfure de carbone, etc.).

Dans le diagramme $pV = f(p)$, les tronçons verticaux des isothermes correspondent au processus de liquéfaction, lorsque pV

diminue, la valeur de p restant constante. Ce diagramme est représenté fig. 27 pour le gaz carbonique. La partie hachurée correspond à la liquéfaction, les parties des isothermes 0° et 20 °C à droite des tronçons verticaux rendent compte de la compression du liquide et non du gaz.

La liquéfaction des gaz est couramment réalisée dans l'industrie. L'ammoniac, le chlore (et quelques autres gaz encore) sont

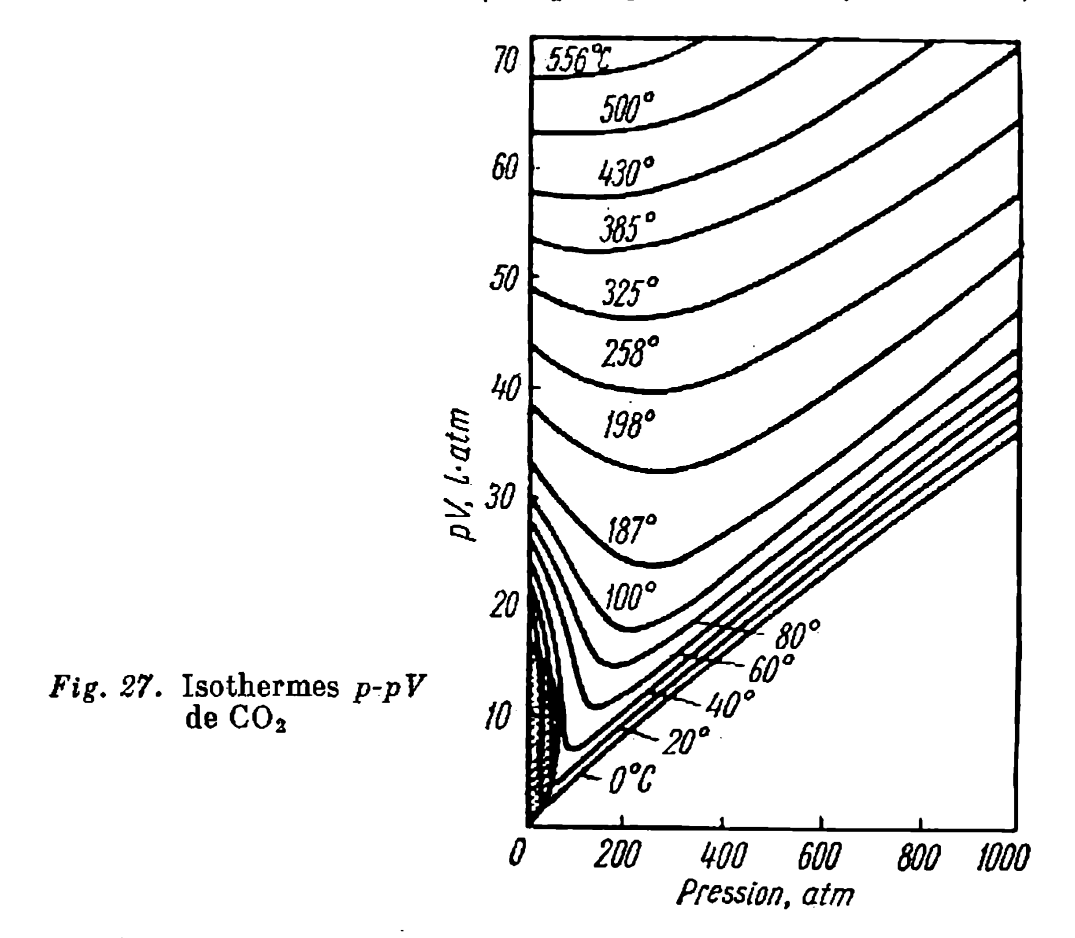


Fig. 27. Isothermes p-pV de CO_2

conservés et transportés le plus souvent à l'état liquide dans des bonbonnes ou des citernes d'acier. Le dioxyde de carbone liquide a de très multiples utilisations. La liquéfaction de l'air sert principalement à en obtenir les constituants. L'air liquide est employé en laboratoire pour atteindre les basses temperatures, de l'ordre de —180 °C. L'hydrogène liquide permet d'abaisser cette température jusqu'à 15 ou 20 °K et l'hélium liquide jusqu'à 4,2 °K. L'ébullition de l'hélium liquide dans le vide l'abaisse encore jusqu'à 0,8 °K *.

* Des températures encore plus basses sont atteintes en utilisant des sels doués d'une grande susceptibilité paramagnétique, qu'on soumet à un champ magnétique. En éliminant le champ, ces sels se refroidissent en perdant leur magnétisme. Par cette méthode, on est parvenu à la température de 0,001 4 °K. Aujourd'hui, grâce à l'utilisation des propriétés magnétiques du noyau atomique, on a atteint les températures inférieures à 0,000 01 °K.

§ 38. **Equation d'état des gaz réels.** Les propriétés des gaz réels s'écartent régulièrement de celles des gaz parfaits. Par conséquent, on a dû établir une nouvelle relation entre p, V et T qui donne la possibilité de calculer des propriétés des gaz dans différentes conditions, à partir d'un nombre restreint de données expérimentales, et qui évite de recourir à des mesures directes, coûteuses et souvent impossibles.

Dans la suite de l'étude, nous nous reposerons sur l'une des équations les plus anciennes et les mieux connues de l'état des gaz réels, l'*équation de Van der Waals.*

Cette équation découle de l'équation d'état des gaz parfaits. On l'obtient en apportant à cette dernière des corrections qui rendent compte de l'existence d'un volume propre des molécules et de leur attraction mutuelle.

L'équation de Van der Waals rapportée à une mole de substance, s'écrit habituellement:

$$\boxed{\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT} \qquad \text{(III, 28)}$$

Le terme correctif $\frac{a}{V^2}$ résulte de l'attraction réciproque des molécules, qui se manifeste comme une pression $K=\frac{a}{V^2}$ comprimant le gaz. Cette *pression interne* est inversement proportionnelle au carré du volume.

La grandeur a caractérise l'aptitude des molécules de la substance donnée à s'attirer mutuellement. Le terme correctif b rend compte du volume propre des molécules et de leur répulsion mutuelle à de petites distances. Il est approximativement égal à quatre fois le volume des molécules, calculé à l'aide du rayon de celles-ci, pris au sens de la théorie cinétique des gaz.

Selon l'équation d'état, les grandeurs a et b ne doivent pas dépendre de la température ou de la pression, aussi on les appelle *constantes*. Cependant, par suite de l'inexactitude de l'équation elle-même, au regard de l'expérience, leurs valeurs se modifient; a varie beaucoup plus sensiblement avec la température, tandis que b varie surtout avec la pression.

Les deux termes qui distinguent l'équation de Van der Waals de l'équation d'état des gaz parfaits prennent une valeur relative d'autant plus grande que le volume molaire du gaz devient plus petit. Lorsque les volumes sont petits, c'est-à-dire quand les pressions sont élevées ou que les températures sont basses, le terme $\frac{a}{V^2}$ croît et joue un rôle de plus en plus grand par rapport à la pression p; de même, la valeur relative du terme b augmente à mesure que le volume diminue. Au contraire, quand le volume est grand (la

pression étant faible ou la température élevée), le terme $\frac{a}{V^2}$ devient petit, et le terme b n'a plus qu'une importance négligeable, devant la croissance de V. *A la limite, le volume étant suffisamment grand, les deux termes perdent leur importance relative et l'équation considérée devient équivalente à l'équation d'état des gaz parfaits.*

En ouvrant les parenthèses du premier membre de l'équation (III, 28) et en rangeant tous les termes suivant les puissances de V, on peut écrire cette équation sous la forme :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \qquad \text{(III, 29)}$$

Cette équation du troisième degré en V a trois racines, dont deux, conformément à la théorie des équations cubiques, peuvent être imaginaires.

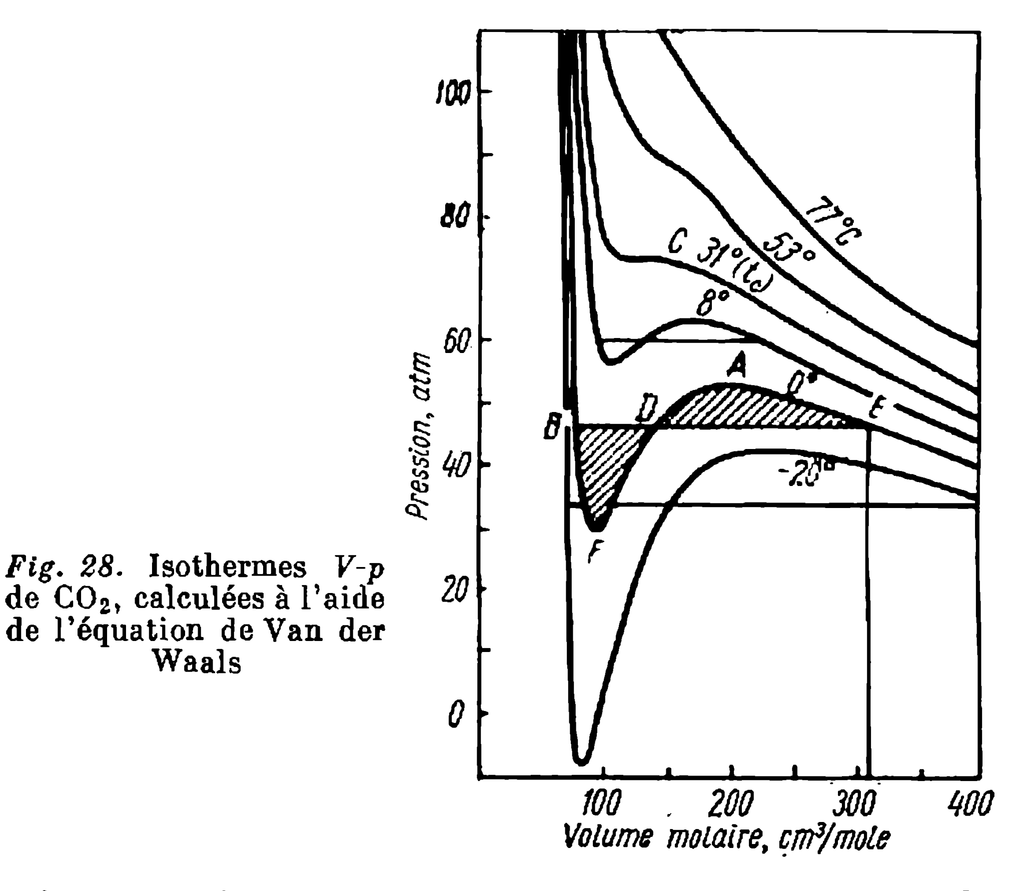


Fig. 28. Isothermes V-p de CO_2, calculées à l'aide de l'équation de Van der Waals

La fig. 28 représente les isothermes obtenues par voie de calcul pour le dioxyde de carbone dans des domaines de températures et de pressions identiques à ceux de la fig. 26 obtenus à partir de données expérimentales. La coïncidence est bonne dans l'ensemble, mais là où l'expérience se traduit par des tronçons rectilignes, les isothermes calculées ont une forme en S. Mais ce n'est que pour cette configuration que la résolution par rapport à V de l'équation (III, 29) donne trois valeurs réelles du volume. Pour les autres configurations, on obtient deux racines imaginaires. On peut montrer que les droites horizontales qui correspondent au phénomène de liquéfaction sont disposées de telle sorte que les aires des boucles supérieure et inférieure qu'elles déterminent avec la courbe en forme de S (hachurées sur la figure) soient égales (l'aire de DAE est égale à l'aire de BFD).

A part l'équation de Van der Waals, on a proposé de nombreuses autres équations d'état des gaz réels. Certaines de ces équations expriment mieux V en fonction de la température et de la pression, mais elles contiennent plus de constantes individuelles et leurs applications présentent plus de difficultés. De plus, le sens physique de ces constantes et des liaisons qui existent entre elles n'est pas toujours très clair.

Actuellement, on se sert surtout, tout particulièrement dans les études théoriques, de l'équation d'état aux coefficients du viriel du type:

$$\frac{pV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\frac{D}{V^3}+\ldots \qquad \text{(III, 29}a\text{)}$$

où B, C, D . . . sont les coefficients individuels (c'est-à-dire différents pour des gaz divers) dépendant de la température. On les appelle *coefficients du viriel*, respectivement deuxième, troisième, quatrième, etc. Pour $B = C = D = \ldots$ $\ldots = 0$, cette équation devient l'équation d'état du gaz parfait. On peut démontrer par des méthodes de la physique statistique que le deuxième terme du membre de droite de (III, 29*a*) reflète l'interaction de deux molécules, le troisième l'interaction de trois molécules et ainsi de suite (d'où vient le terme « viriel » du lat. *vis, viris, force*). Pour de faibles pressions, lorsqu'il suffit de prendre en considération les interactions entre deux molécules, l'équation (III, 29*a*) prend la forme suivante:

$$\frac{pV}{RT}=1+\frac{B}{V} \qquad \text{(III, 29}b\text{)}$$

Cette équation est dite équation à deuxième coefficient du viriel. Elle relie la grandeur B qui caractérise l'interaction des molécules du gaz donné au rapport entre son volume et sa pression à des températures différentes. L'équation (III, 29*b*) peut être réduite à celle de Van der Waals si on suppose que $B = b - \frac{a}{RT}$ et $V \gg b$.

L'équation d'état aux coefficients du viriel apparaît parfois sous une autre forme si on exprime le membre de droite de (III, 29*a*) par une série des puissances de la pression et non de $\frac{1}{V}$.

§ 39. Equation d'état réduite et états correspondants. On peut déduire de l'équation de Van der Waals une nouvelle relation fort intéressante. Soient T_c, p_c et V_c désignant comme précédemment la température critique, la pression critique et le volume molaire critique d'une substance donnée.

Si nous posons:

$$\left.\begin{aligned} \frac{T}{T_c}&=\tau \\ \frac{p}{p_c}&=\pi \\ \frac{V}{V_c}&=\varphi \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III, 30)}$$

nous pouvons établir que

$$\left(\pi+\frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi-1)=8\tau \qquad \text{(III, 31)}$$

La grandeur τ s'appelle la *température réduite*, π la *pression réduite*, φ le *volume réduit* et l'équation (III, 31) l'*équation d'état réduite de Van der Waals*. Cette équation ne contient plus aucune constante caractérisant un corps donné.

Elle est valable pour toutes les substances, c'est-à-dire qu'*à la même température et à la même pression réduites, toutes les substances ont le même volume réduit.* Il en résulte la notion d'*états correspondants.*

Deux substances quelconques A *et* B *sont dans les états correspondants si les relations* $\tau A = \tau B$, $\pi A = \pi B$ et $\varphi A = \varphi B$ *sont vérifiées.* Ceci s'applique non seulement à un ensemble de deux corps, mais à un nombre quelconque de substances. L'énoncé suivant lequel l'identité des valeurs pour deux de ces paramètres entraîne l'identité pour les trois s'appelle *loi des états correspondants.* On déduit de cette loi que si des substances sont dans des états correspondants, les relations entre leurs autres propriétés doivent être particulièrement simples.

La loi des états correspondants n'est pas rigoureuse puisqu'elle est tirée de l'équation (III, 24), elle aussi approchée. Néanmoins, les considérations sur les états correspondants se sont révélées extrêmement fructueuses. Les données expérimentales montrent que la correspondance avec cette loi est meilleure quand on a affaire à des substances proches quant à leur composition, leur structure et les dimensions de leurs molécules. Quand de telles substances sont dans des états correspondants, il existe des relations simples entre beaucoup de leurs propriétés et en particulier entre leur compressibilité, leurs coefficients de dilatation, leurs coefficients de viscosité, leurs indices de réfraction, etc.

La loi des états correspondants permet souvent de déterminer avec une précision plus ou moins grande un paramètre relatif à une substance donnée si on en connaît la valeur pour les substances voisines, sans avoir à recourir à l'expérience. Une telle méthode fondée sur l'analogie des propriétés des substances voisines est aussi appliquée dans d'autres parties de la chimie physique.

L'équation réduite et la loi des états correspondants qui s'en déduit peuvent être tirées non seulement de l'équation de Van der Waals, mais aussi d'une quelconque autre équation d'état ne contenant pas plus de deux constantes caractéristiques.

§ 40. Propriétés des gaz très raréfiés. On utilise les gaz à l'état très rarefié tant dans l'industrie que dans les travaux de recherche. Les pompes modernes permettent de pousser la raréfaction jusqu'à ce que la pression résiduelle du gaz ne soit plus que de 10^{-10} mm Hg. Les lois des gaz parfaits s'appliquent bien aux gaz très raréfiés. Néanmoins, certaines propriétés subissent des modifications essentielles.

La longueur du libre parcours des molécules d'un gaz est inversement proportionnelle à la pression. Quand le gaz est raréfié, cette longueur s'accroît pour atteindre par exemple 1 cm à la pression de 0,009 mm Hg et plusieurs kilomètres quand un vide très poussé est réalisé. Dans ces conditions, quand le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que les dimensions du récipient, les rencontres entre molécules deviennent relativement rares et chaque molécule va souvent d'une paroi du récipient à l'autre sans se heurter à une autre molécule. Il en résulte des modifications notables des propriétés du gaz liées essentiellement aux collisions intermoléculaires, telles que la viscosité, la diffusion, la conductibilité thermique. La très forte réduction de la conductibilité thermique des gaz, consécutive à leur raréfaction est utilisée dans les bouteilles thermos et dans les vases de Dewar à usages industriels

ou expérimentaux. L'isolation thermique résulte du vide poussé qui règne entre les doubles parois de ces récipients.

§ 41. Propriétés des gaz sous des pressions élevées. Le développement des techniques industrielles a mis en œuvre des procédés exigeant des pressions très élevées de l'ordre de dizaines et de centaines d'atmosphères. A l'intérieur de la Terre, les substances gazeuses (en particulier le gaz naturel) sont soumises elles aussi à des pressions élevées de cet ordre.

On réalise en laboratoire des pressions de plusieurs dizaines de milliers d'atmosphères. Dans ces conditions de nombreuses propriétés des substances subissent des transformations essentielles.

A température égale, le volume d'un gaz est 500 fois plus petit à 1000 atm qu'à la pression atmosphérique (et sa densité est 500 fois plus grande). Ainsi, quant à sa densité, un gaz dans ces conditions est plus proche d'un liquide que d'un gaz pris dans les conditions normales.

Les distances moyennes entre les molécules du gaz deviennent tout à fait comparables aux dimensions propres des molécules et plusieurs de ses propriétés sont semblables à celles du liquide.

Le mélange de deux gaz à pression élevée peut donner lieu au dégagement ou à l'absorption d'une quantité importante d'énergie.

Même la propriété de se mélanger dans des proportions quelconques, valable pour tous les gaz sous les pressions usuelles, ne l'est plus, en général, sous des pressions élevées. Par ailleurs, la vapeur d'eau portée à une haute température et sous une pression élevée dissout des quantités remarquables de certaines substances, et en particulier les sels et la silice.

CHAPITRE IV

LES CRISTAUX ET LES CORPS SOLIDES AMORPHES

§ 42. Introduction. Les substances cristallines sont les mieux connues de tous les corps solides. Les corps solides dépourvus de structure cristalline sont dits *amorphes*. Le plus souvent, une même substance peut avoir une forme cristalline et une forme amorphe, comme par exemple le quartz et les différentes variétés de silice. Il est parfois possible de provoquer le passage de la forme amorphe à la forme cristalline (qui est toujours plus stable) par un chauffage prolongé à haute température, ou bien par d'autres méthodes.

Par ailleurs, comme on l'a déjà remarqué au § 28, une même substance est souvent susceptible d'exister sous plusieurs *formes cristallines*, qu'on appelle *modifications*. Le phénomène lui-même est nommé le *polymorphisme*. Le diamant et le graphite, qui sont des formes cristallines différentes du carbone, tout comme le quartz, la tridymite et la cristobalite, qui sont des formes cristallines de la silice, constituent des exemples de ce phénomène.

Il convient de distinguer le polymorphisme de l'*allotropie*, terme qui désigne l'existence d'une substance simple sous plusieurs formes différentes. Les frontières de ces deux concepts ne coïncident pas. Le terme d'allotropie recouvre les diverses modifications cristallines d'un élément (coïncidant par là avec celui de polymorphisme), ainsi que les diversités de structure des molécules se distinguant par le nombre d'atomes (comme par exemple l'ozone O_3 et l'oxygène ordinaire O_2). Par ailleurs, le polymorphisme ne concerne pas seulement les différentes formes cristallines des corps simples, mais aussi celles des combinaisons chimiques.

Remarquons que les propriétés des substances à l'état cristallin ne dépendent pas seulement de leur composition et des conditions extérieures, comme dans le cas des gaz et des liquides, mais aussi de l'état interne. On sait que le diamant et le graphite ont absolument la même constitution. Néanmoins, ils diffèrent essentiellement par leurs propriétés. Le diamant, par exemple, est le plus dur de tous les corps solides naturels, tandis que le graphite, très tendre, sert à lubrifier les surfaces métalliques en contact, constitue les mines des crayons, etc.

La nomenclature des diverses modifications n'est pas encore tout à fait unifiée. Beaucoup d'entre elles, connues depuis longtemps, ont reçu des noms particuliers, comme le diamant et le graphite, le quartz, la cristobalite et la tridymite; dans d'autres cas, c'est la structure des cristaux qui a déterminé

l'appellation: soufre rhombique et soufre monoclinique. Les modifications dont la découverte est récente n'ont pas de nom, elles sont désignées le plus souvent par les premières lettres de l'alphabet grec (α, β, γ, δ . . .) ou par des chiffres romains (I, II, III . . .), mais il existe plusieurs variantes de ces notations. Selon un mode de notation, le chiffre I se rapporte à la forme qui est stable à la plus haute température, c'est-à-dire celle qui se forme à partir de l'état liquide. Les chiffres II, III, IV . . . désignent les modifications successives de la forme I, quand la température s'abaisse. Il se peut aussi que la modification correspondant à la température la plus élevée soit appelée forme α et celles correspondant à des températures plus basses respectivement forme β, γ, δ . . . D'après un autre mode de notation, utilisé en général en métallographie et en minéralogie, la modification α est la forme stable à la température ambiante, les modifications β, γ, δ sont celles dans lesquelles se transforme la modification α quand la température s'élève progressivement. Les modifications stables aux températures plus basses que la normale sont désignées par les chiffres I, II, III, IV, etc., en commençant par la modification dans laquelle se transforme la modification α quand la température baisse.

Les caractéristiques extérieures des substances cristallines sont *leur température de passage à l'état liquide* (*température de fusion*), *température déterminée et nettement marquée*, *et la forme géométrique déterminée des cristaux de telle ou telle sorte*. La température de fusion à pression fixée est une constante caractéristique de chaque modification cristalline d'un corps pur. Néanmoins, toutes les modifications ne passent pas directement à l'état liquide, et d'autre part, on connaît un assez grand nombre de substances qu'il est pratiquement impossible de porter à leur température de fusion, par exemple par suite de leur décomposition à une température plus basse.

Il correspond à chaque substance à l'état cristallin, ou plus exactement, *à chacune de ses modifications une forme déterminée des cristaux*. Ainsi, les cristaux du sel de cuisine sont de forme cubique, tandis que ceux du mica ont une forme très nettement feuilletée, et ainsi de suite. Toutefois, comme on le montrera par la suite la forme extérieure des cristaux peut subir des altérations dans le processus de cristallisation.

§ 43. Quelques renseignements élémentaires sur l'état cristallin. Les deux manifestations de l'état cristallin citées plus haut: un point de fusion nettement marqué et une forme géométrique déterminée, ne sont pas toujours observables. Un indice plus général propre aux cristaux est le phénomène d'*anisotropie*, c'est-à-dire que certaines propriétés du cristal (par exemple la conductibilité thermique, ne sont pas les mêmes suivant les différentes directions. L'anisotropie des cristaux est leur caractère le plus général. Elle n est propre dans les conditions habituelles ni aux gaz ni à la majorité des liquides.

En effet, quand nous examinons une certaine propriété d'un gaz ou d'un liquide, la nécessité de définir la direction dans laquelle a été ou doit être effectuée notre mesure n'apparaît en général

pas. La conductibilité thermique et l'indice de réfraction de l'eau sont les mêmes dans toutes les directions. Mais certaines propriétés des cristaux accusent des différences quand on les mesure suivant diverses directions. Ce sont en particulier l'indice de réfraction, la conductibilité thermique, la conductibilité électrique, la résistance mécanique, la vitesse de croissance des cristaux, la vitesse de dissolution de ces derniers, etc. On sait par exemple que le mica se clive facilement en lamelles suivant les plans parallèles à la face d'origine, mais que son clivage suivant des directions perpendiculaires ou obliques par rapport à cette face exige des efforts beaucoup plus grands.

On constate aisément que l'anisotropie n'est pas conditionnée par la forme du cristal. Ainsi, une sphère taillée dans du mica conserve son anisotropie malgré la parfaite symétrie de sa forme; en revanche, quelle que soit la forme polyédrique que l'on donne à un bloc de verre ordinaire, aucune de ses propriétés ne changera pas suivant la direction. *Tout comme leur forme géométrique, l'anisotropie des cristaux est une conséquence des particularités de leur structure interne.* Les particules dont sont constitués les cristaux (molécules, atomes ou ions) ne sont pas disposées d'une façon chaotique dans l'espace. Leur disposition régulière a été démontrée par voie d'expériences après 1911, l'analyse aux rayons X permettant de mesurer les distances entre les particules dans les cristaux et de déterminer par l'expérience leur disposition relative.

Les longueurs d'onde des rayons X sont de l'ordre des distances entre les atomes ou les ions dans les cristaux et les molécules (10^{-8} cm). Aussi la diffraction de ces rayons par les faces du cristal fournit-elle des indications sur les particularités de l'arrangement des particules du cristal. L'étude de ce phénomène permet, en particulier, d'évaluer les distances entre celles-ci.

La méthode d'étude utilisant la *diffraction des électrons* est assez voisine de la méthode *radiographique*.

La mécanique ondulatoire montre qu'un faisceau d'électrons qui rencontre la surface d'un cristal sera l'objet des mêmes phénomènes de diffraction qu'un faisceau de rayons X. Les structures des molécules et des cristaux déterminées par la méthode de diffraction des électrons sont concordantes avec celles déterminées par la radiographie. Depuis peu, on est parvenu à utiliser des faisceaux de neutrons pour déterminer la position des atomes d'hydrogène, ce qui est impossible par les méthodes radiographiques ou la diffraction des électrons.

Ces méthodes ont abouti à la connaissance de la structure interne d'un grand nombre de cristaux et à la découverte des lois qui régissent les arrangements de leurs particules.

§ 44. Structure interne des cristaux. Toutes ces méthodes d'investigation ont donc révélé que la disposition des constituants d'un cristal (atomes, ions ou molécules) obéissait à certaines lois. Ces lois peuvent être diverses pour des cristaux différents, mais elles sont toujours identiques pour un cristal d'espèce donnée. Le chlorure de sodium en constitue l'un des exemples les plus simples.

Ses cristaux sont composés d'ions sodium et d'ions chlore disposés alternativement en rangs réguliers dont l'ensemble forme un réseau plan. Les ions occupent les nœuds de ce réseau en forme de damier (cf. fig. 30, p. 131). Ces réseaux plans sont disposés dans l'espace parallèlement l'un à l'autre (chacun d'eux étant déporté d'une maille par rapport au précédent) ; ils constituent un *réseau cristallin spatial*. Dans d'autres cas, la disposition des particules dans l'espace peut ne pas être aussi simple et les cristaux auront une forme géométrique plus complexe.

On classe les cristaux suivant différentes propriétés. En cristallographie on a convenu de les classer suivant l'arrangement spatial géométrique de leurs constituants. Le cristallographe éminent E. Fédorov a établi, en 1910, une classification générale des 230 types possibles de réseaux cristallins spatiaux et a posé les bases de l'analyse cristallochimique, c'est-à-dire de la détermination des substances d'après la forme extérieure de leurs cristaux.

Aujourd'hui, dans un cours de chimie physique, on ferait mieux de classer les cristaux suivant la *nature des liaisons* entre les particules.

Les particules régulièrement disposées dans l'espace peuvent être des *ions* (de charges opposées comme dans NaCl ou de même signe dans le cas des métaux), des *atomes neutres* (d'un même élément dans le cas du diamant ou de différents éléments dans SiC) ou encore des *molécules entières* (cristaux de glace ou de benzène). Ainsi, les liaisons entre les particules d'un cristal sont plus diverses que les liaisons que nous avons constatées en étudiant la structure des molécules. Il existe pour les cristaux, en plus de la liaison ionique et de la liaison covalente, la *liaison métallique* et la *liaison intermoléculaire*. A côté de ces liaisons fondamentales, il peut se former dans les cristaux des liaisons hydrogène et des liaisons ion-dipôle.

Il est difficile de classer tout à fait nettement les cristaux suivant le type de la liaison, car, d'une part, à côté des liaisons typiques, il y a toute une gamme de formes intermédiaires et, d'autre part, les natures des diverses liaisons peuvent ne pas être les mêmes dans un même cristal si celui-ci est composé de trois éléments ou plus.

§ 45. Nature des liaisons dans les cristaux. Commençons par examiner les liaisons fondamentales dans les cristaux (liaison ionique, covalente, métallique, intermoléculaire) sous leurs formes typiques. La plupart des considérations relatives à la structure des molécules et à leurs liaisons s'appliquent encore aux liaisons dans les cristaux, en particulier à la liaison ionique et la liaison covalente.

La *liaison ionique* s'établit dans un cristal dont les molécules manifestent une liaison ionique prononcée. Il faut citer en premier

lieu les sels minéraux. KF, KCl, NaCl en sont des exemples typiques. Les ions peuvent être aussi bien simples (Cl^-, Br^-, I^-) que complexes (NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-). Les ions s'attirent ou se repoussent en fonction du signe de leur charge. *Comme dans les cristaux, l'entourage immédiat de chaque ion est constitué d'ions du signe contraire, les attractions l'emportent sur les répulsions. Ceci conditionne les liaisons générales des particules dans les cristaux.*

Dans les cristaux, chaque ion est entouré d'un certain nombre d'ions du signe contraire (six pour NaCl) qui interagissent avec lui dans une mesure égale. Ainsi, il n'y a pas dans ce cas d'interaction privilégiée entre un ion donné et un autre ion du signe contraire. Il en résulte que la conception de la molécule, telle que nous l'avions adoptée en étudiant les gaz, doit être abandonnée ici. En fait, on peut considérer le cristal ionique typique comme une molécule géante unique.

Dans les cristaux ioniques, les forces de liaison sont très importantes; les *cristaux à réseau ionique ont une température de fusion relativement élevée et sont peu volatils.*

La *liaison covalente* entre les particules d'un cristal se forme dans les cristaux de certains corps simples (diamant, graphite) ou dans ceux des combinaisons de deux éléments, si les électronégativités de ces derniers sont relativement voisines [carborundum (SiC) et certains autres carbures et nitrures].

Dans les cristaux dont la cohésion est de nature covalente, les particules constitutives disposées régulièrement dans l'espace sont des atomes neutres liés entre eux par des liaisons covalentes. Le diamant est l'exemple classique de ces cristaux. Chaque atome de carbone y est lié à quatre autres atomes de carbone. Les atomes constituent un réseau spatial ininterrompu et leurs liaisons sont non polaires. Les cristaux de carborundum sont semblables à ceux de diamant, quoique dans leur cas les liaisons soient légèrement polaires.

Un cristal aux liaisons purement covalentes peut lui aussi être considéré comme une molécule unique. Toutefois, à la différence des cristaux ioniques, il faut tenir compte ici de la *saturation des valences* et de l'orientation des liaisons suivant des directions strictement déterminées (*caractère directionnel des liaisons*). Habituellement, ceci aboutit à une répartition moins dense des particules que dans les cristaux ioniques et métalliques. Néanmoins, la liaison covalente est très solide et sa rupture exige une grande dépense d'énergie. *Les cristaux dont elle assure la cohésion sont en général très durs, leur température de fusion est très élevée et leur volatilité très faible*; nombre d'entre eux ne peuvent passer à l'état liquide ou à l'état gazeux par suite de leur décomposition à haute température.

La nature des liaisons des *cristaux métalliques* est déterminée en premier lieu par le fait que les *métaux sont des éléments dont les atomes*

possèdent des électrons faiblement liés, et qu'ils sont les seuls à avoir cette propriété. C'est ce qui distingue les métaux des autres éléments. Toutes les propriétés caractéristiques des métaux découlent de l'existence de tels électrons. Dans le cristal, ces électrons faiblement liés passent plus ou moins facilement d'un atome à l'autre. Par conséquent, les particules ayant une place déterminée dans le réseau ne sont pas des atomes neutres, mais les ions positifs que sont les atomes du métal après la perte de leurs électrons faiblement liés. Ces électrons liés tantôt à un atome, tantôt à l'autre gravitent tantôt autour d'un noyau, tantôt autour d'un autre et passent sans arrêt d'atome en atome. Ils réalisent ainsi la *liaison métallique* et sont appelés, vu leur mobilité, *gaz électronique*.

La liaison métallique est différente par essence des liaisons ioniques et covalentes typiques et de la liaison intermoléculaire. Par sa nature, elle est conditionnée par l'interaction des ions du métal avec les électrons passant d'ion en ion. A cet égard la liaison métallique se rapproche de la liaison covalente. Mais à la différence de cette dernière, la liaison métallique n'est ni dirigée ni sujette à saturation. En cela elle rappelle la liaison ionique.

Généralement, la liaison métallique est très solide; aussi, la *plupart des métaux sont assez durs, leurs températures de fusion et d'ébullition sont assez élevées et leur volatilité est faible* (§§ 50 et 56).

Les *liaisons intermoléculaires* et les réseaux cristallins moléculaires qui leur correspondent s'établissent dans les cristaux des composés dont les molécules sont formées par covalence. La liaison covalente est sujette à saturation et celle-ci est déjà réalisée par les liaisons interatomiques dans la molécule elle-même. Par conséquent, ces molécules en entier ne s'attirent qu'à l'aide des forces intermoléculaires de Van der Waals relativement plus faibles (§ 27).

Ainsi, quoique les forces qui lient les atomes dans les molécules soient considérables, les liaisons entre les molécules sont relativement faibles. Le cristal est constitué de molécules entières qui se disposent régulièrement dans l'espace.

Les liaisons *entre molécules* sont rompues lors d'un échauffement beaucoup plus faible que celui nécessaire pour dissocier les atomes d'une molécule relativement simple. Les substances dont le réseau cristallin est composé de molécules *ont des points de fusion assez bas et leur volatilité est notable*. Les plus simples de ces substances, par exemple O_2, N_2, CH_4, etc., fondent et se vaporisent à des températures beaucoup plus basses que la température ambiante. On les rencontre d'habitude à l'état gazeux ou liquide. Parmi les substances cristallines plus complexes à liaison intermoléculaire, il faut citer tout d'abord les composés organiques, tels que le benzène, le naphtalène, etc.

A côté des cristaux correspondant aux formes typiques de ces liaisons, il existe, comme on l'a indiqué, des cristaux correspondant aux différentes formes transitoires et aux différents mélanges de ces formes typiques. On observe les liaisons transitoires entre la liaison ionique et la liaison covalente ou entre la liaison ionique et la liaison intermoléculaire, par exemple dans les cristaux constitués de deux éléments si la différence des électronégativités de ces derniers est insuffisante pour que la liaison soit ionique, mais assez grande pour qu'elle soit notablement polaire. Dans la plupart des cas, la charge effective d'un ion est moindre que sa valeur formelle, que le degré d'oxydation d'un élément par exemple. Même dans les cristaux de NaCl, la charge effective des ions est un peu inférieure à la charge d'un électron. Aux cas où la valeur formelle de la charge d'un ion est plus grande, l'ionicité de la liaison baisse relativement encore plus. Les formes transitoires entre les liaisons métalliques et covalentes (ou intermoléculaires) se rencontrent chez certains corps simples (As, Se) *.

Il apparaît très souvent dans les cristaux constitués de trois éléments ou plus que la *liaison entre deux groupes donnés d'atomes diffère de celle qui réunit les atomes à l'intérieur de ces groupes.* Ainsi, dans les sels d'acides comportant des anions complexes ($CaCO_3$, $NaNO_3$, $CaSO_4$), il s'établit en général une liaison ionique entre le cation de métal et l'anion d'acide, tandis que les liaisons entre les atomes de l'anion (CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}) sont le plus souvent faiblement polaires.

Dans les cristaux salins contenant de l'eau de cristallisation, on rencontre, en même temps que la liaison ionique entre les cations et les anions du sel, des liaisons polaires à l'intérieur des molécules d'eau; de plus, ces dernières sont liées aux ions par des liaisons ion-dipôle.

Pour terminer l'examen des différentes liaisons dans les cristaux, remarquons que la liaison la plus répandue pour les corps simples est la liaison métallique, mais qu'on rencontre aussi la liaison covalente (diamant) et la liaison intermoléculaire (Cl_2, N_2). Il est évident toutefois que la liaison ionique ne peut avoir lieu dans ce cas.

Il est très important de déterminer ce qui conditionne la forme extérieure et les particularités de la structure interne d'un cristal d'une espèce donnée. Le *principe des assemblages compacts* est l'un des énoncés généraux les plus importants dans ce domaine.

---

* Toutes ces transitions ne sont évidemment pas continues. Deux substances, aussi voisines soient-elles, diffèrent toujours entre elles à cet égard d'une quantité *finie*, c'est-à-dire que le passage de l'une à l'autre se fait par un saut.

§ 46. Principe des assemblages compacts. Ce principe s'énonce de la façon suivante:

la structure la plus stable, et donc la plus probable, est en général celle qui correspond à l'empilement le plus compact des ions, des atomes ou des molécules dans le cristal, c'est-à-dire celle pour laquelle le volume d'espace libre entre ces particules est minimal.

Examinons le cas le plus simple. Soient un cristal constitué d'une seule sorte de particules et le champ de forces engendré par

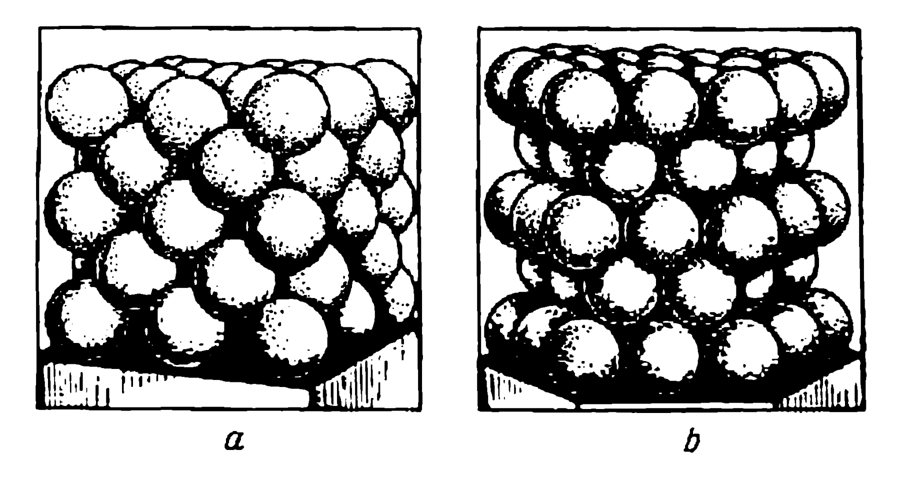


Fig. 29. Assemblages compacts de sphères de même dimension: *a* — à faces centrées ; *b* — hexagonal

elles et jouissant de la symétrie sphérique (ce champ de forces détermine l'interaction des particules). Dans ce cas nous pouvons assimiler ces particules à des sphères. Les calculs théoriques montrent que l'assemblage compact de sphères de même diamètre peut être obtenu de deux façons différentes (fig. 29). Dans le premier cas on a des groupements très denses des particules du réseau cubique à faces centrées, dans le second le réseau hexagonal compact. Ces deux assemblages correspondent à un même volume occupé (74%). D'autre part, l'étude des cristaux métalliques a révélé qu'ils appartenaient pour la plupart à l'un de ces deux types de structure.

Quand les dimensions des ions sont assez sensiblement différentes, d'autres structures deviennent plus avantageuses; par exemple, le chlorure de sodium a la structure représentée fig. 30 (réseau cubique simple). Si dans un composé donné, les ions (ou les atomes) des divers composants ne sont pas en nombre égal, ou si les ions appartiennent à plus de deux sortes, les structures correspondant à l'assemblage compact deviennent plus complexes et plus variées. Il faut ajouter que les volumes des ions ne sont pas rigoureusement constants, car les polarisations et les déformations dont ils sont l'objet de la part de leurs voisins peuvent aussi influer sur leurs dimen-

sions. Il en résulte la grande diversité de structure qu'on peut observer chez les cristaux des différentes substances.

Ajoutons que le principe des assemblages compacts ne s'applique pas à toutes les espèces de cristaux, puisque la structure cristalline

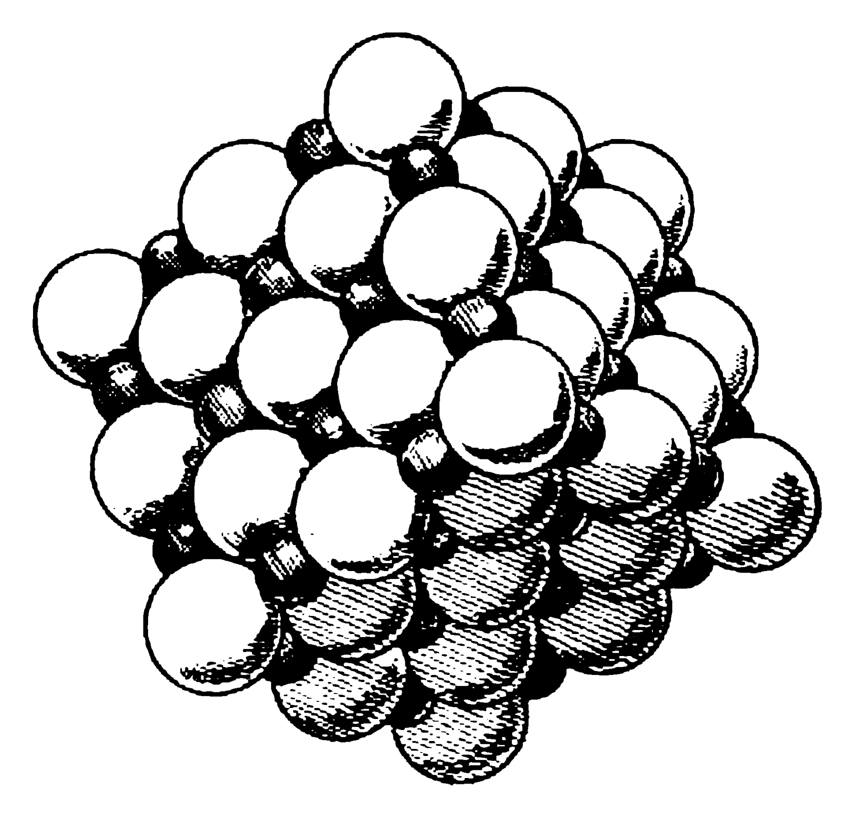


Fig. 30. Structure du chlorure de sodium

n'est pas seulement conditionnée par le facteur spatial. Ainsi, l'influence des valences dirigées peut être dans certains cas plus forte que celle du facteur spatial *.

§ 47. Les cristaux ioniques. Considérons d'abord la combinaison de deux éléments ayant une formule du type AB. Le réseau le plus répandu est alors celui de NaCl que nous connaissons déjà. On l'appelle *réseau cubique simple*. Dans les conditions ordinaires presque tous les halogénures de métaux alcalins et la majeure partie des oxydes, des sulfures, des séléniures et des tellurures de métaux alcalino-terreux cristallisent en réseaux de ce type. Un réseau voisin de ce type est le *réseau cubique à corps centré* représenté fig. 31 qu'on appelle souvent structure du chlorure de césium. Dans les cristaux de CsCl les ions césium sont disposés au centre de chaque cube et les ions chlore en occupent les sommets et, inversement, les ions

* Dans le cas général, seule la méthode thermodynamique (§ 82) permet de comparer la stabilité de différentes formes cristallines d'un élément ou d'un composé donné.

chlore occupent les centres des cubes dont les ions césium constituent les sommets.

Parmi les cristaux plus complexes, nous n'examinerons que la calcite $CaCO_3$ (fig. 32). Les ions CO_3^{2-}, unités structurales du cristal, sont entourés de 6 ions calcium. L'ion CO_3^{2-} lui-même a une structure de triangle équilatéral plan dont le centre est occupé par l'atome de carbone et les sommets par les trois atomes d'oxygène.

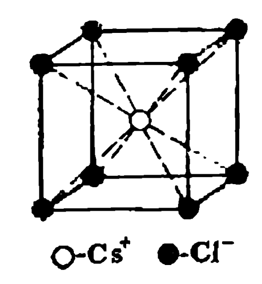


Fig. 31. Structure du chlorure de césium

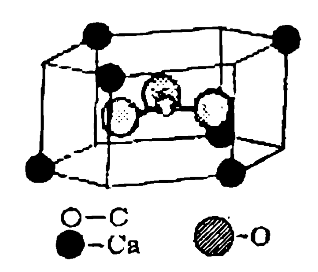


Fig. 32. Structure de la calcite ($CaCO_3$)

On donne au *Tableau 12* les distances interatomiques dans les cristaux de plusieurs sels ayant une structure de calcite. Il convient de souligner que les distances entre les atomes de métal et de carbone (ou d'azote) varient sensiblement suivant les sels, tandis que les distances entre les atomes d'oxygène et de carbone (ou d'azote) sont pratiquement égales. Dans ces cristaux c'est l'ion carbonate (ou nitrate) en entier qui joue le rôle d'unité structurale. Les liaisons à l'intérieur de cet ion complexe sont covalentes.

En cristallochimie on recourt souvent à la notion de *nombre de coordination*. Ce terme désigne le nombre d'atomes en interaction directe avec un atome donné. On peut montrer qu'en général le nombre de coordination est d'autant plus

Tableau 12

Distances interatomiques (Å) dans les cristaux ayant une structure de calcite

Substance	Distances entre les atomes de carbone et d'oxygène ou d'azote et d'oxygène	Distances entre les atomes de carbone et de métal ou d'azote et de métal	Distances entre les atomes d'oxygène et et de métal
$CaCO_3$	1,24	3,21	2,37
$CdCO_3$	1,23	—	2,31
$FeCO_3$	1,27	3,01	2,18
$MnCO_3$	1,27	3,00	2,14
$LiNO_3$	1,25	—	2,15
$NaNO_3$	1,27	3,25	2,40

grand que les différences de dimensions des divers atomes ou ions sont faibles. Quand les ions sont de même dimension, le nombre de coordination peut atteindre 12 ; ceci a lieu pour les métaux qui cristallisent en réseaux cubiques ou hexagonaux compacts. De toutes les structures que peuvent avoir les combinaisons du type AB, à l'assemblage compact correspond le réseau cubique à corps centré de CsCl dont le nombre de coordination est 8. Puis vient le réseau cubique simple de NaCl avec un nombre de coordination égal à 6. Ensuite, nous trouvons la structure de la sphalérite (et de la wurtzite) avec un nombre de coordination 4. Les cristaux des composés des éléments di et trivalents que nous n'étudions pas, ont parfois un réseau du type graphite dont le nombre de coordination est 3.

Toutefois, les cristaux ne jouissent pas toujours d'une structure correspondant au nombre de coordination maximal possible, car le rapport des rayons ioniques n'est pas le seul facteur qui conditionne la valeur du nombre de coordination. En particulier, la *polarisabilité des ions a une influence essentielle sur les interactions et la nature des liaisons entre les particules du cristal.*

§ 48. Cristaux à liaison covalente. La liaison covalente à l'état pur s'établit lors de l'interaction de deux atomes identiques. Le diamant en est un exemple typique. On voit fig. 33 que chaque

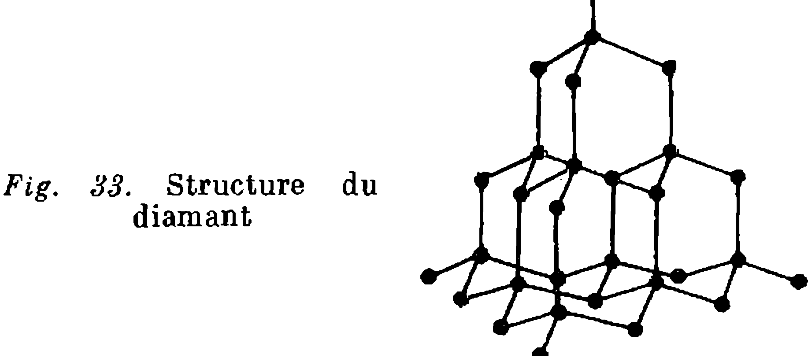


Fig. 33. Structure du diamant

atome de carbone y est lié à quatre autres atomes de carbone, situés aux sommets d'un tétraèdre régulier circonscrit à cet atome (fig. 34), c'est-à-dire que l'angle de liaison y est égal à 109°28′, soit l'angle de valence de l'atome de carbone. Par conséquent, tous les atomes du cristal de diamant sont liés entre eux par des liaisons covalentes régulièrement orientées dans l'espace.

La distance entre les atomes du cristal de diamant est égale à 1,54 Å, c'est-à-dire qu'elle est la même que pour la liaison simple entre les atomes de carbone dans les composés organiques. Il est évident que l'énergie de chaque liaison du diamant est elle aussi proche de celle d'une liaison simple entre les atomes de carbone de ces composés. Cette énergie est très importante, ce qui explique la très grande dureté du diamant et sa volatilité extrêmement faible. La résistance notable qu'opposent les atomes de carbone à l'altération de l'angle de valence contribue elle aussi à la dureté. C'est

cette résistance qui explique aussi pourquoi l'assemblage des atomes dans le diamant est loin d'être compact.

Le réseau de l'autre modification cristalline du carbone, le graphite, est représenté fig. 35. Les atomes de carbone sont disposés en couches. Chaque atome se trouve à un sommet d'un hexagone

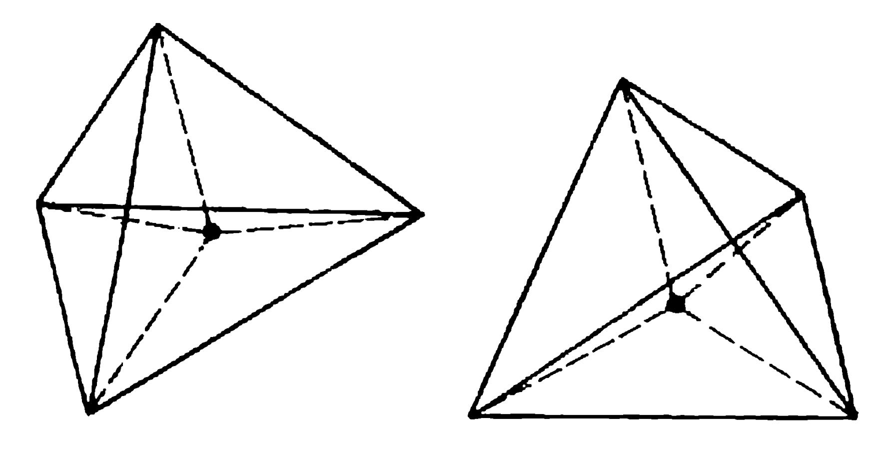


Fig. 34. Tétraèdre régulier

régulier de 1,42 Å de côté, c'est-à-dire que les distances entre les atomes du graphite sont égales aux distances entre les atomes de carbone dans la molécule de benzène. La distance entre les couches est de 3,40 Å. L'interaction entre les atomes des couches voisines

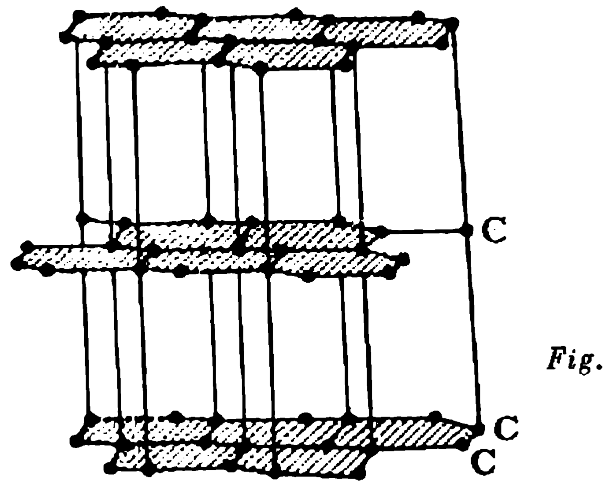


Fig. 35. Structure du graphite

est relativement faible, il en résulte que le graphite est une substance assez tendre. La nature de cette interaction de dispersion est analogue à celle de l'interaction intermoléculaire habituelle. La grande distance des couches du cristal de graphite et leur faible liaison font que dans certaines conditions les atomes d'autres éléments (potassium, oxygène) ou même des groupes d'atomes et des molécules (H_2O) peuvent s'immiscer entre ces couches.

Les substances voisines du carbone dans son groupe de la classification périodique: le silicium, le germanium et l'étain (la modification de l'étain gris), cristallisent en réseaux semblables à celui du diamant. Toutefois, à mesure que le caractère métallique se renforce, la nature des liaisons se modifie en conséquence.

La liaison covalente se rencontre assez souvent dans les cristaux de combinaisons. Ainsi, le carborundum SiC est constitué d'atomes de carbone et de silicium qui forment un réseau tétraédrique et qui sont liés les uns aux autres par la liaison covalente, ou plus précisément, par la liaison faiblement polaire (par suite de l'électronégativité du carbone, qui est un peu plus forte que celle du silicium).

§ 49*. **Les silicates.** Les liaisons Si—O qui jouent un rôle fondamental dans les silicates sont covalentes. Toutefois, leur polarité est notable. Tout comme dans SiO_2, dans les silicates chaque atome de silicium est lié à quatre atomes

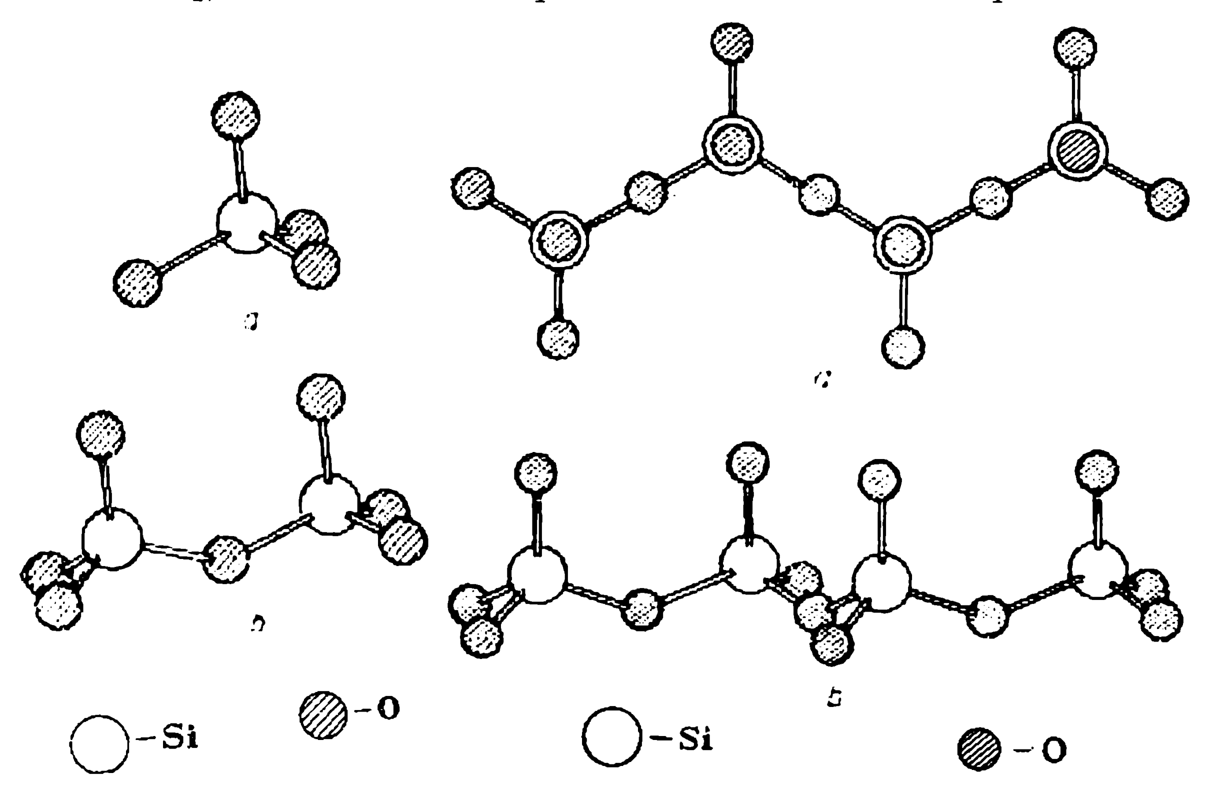


Fig. 36. Structure des ions silicate: *a* – SiO_4^{4-} ; *b* — $Si_2O_7^{6-}$

Fig. 37. Chaîne simple de silicate: *a* — dans le plan ; *b* — en perspective

d'oxygène. Les atomes d'oxygène liés à un atome donné de silicium sont disposés autour de lui aux sommets d'un tétraèdre et, le plus souvent, ils utilisent leur seconde valence pour se lier soit avec un autre atome de silicium, soit avec un atome de métal; dans ce dernier cas les atomes d'oxygène passent à l'état d'ions à une charge négative.

La fig. 36 représente * les structures des ions SiO_4^{4-} et $Si_2O_7^{6-}$.

* Pour que toutes les particules soient visibles sur les fig. 36 à 39, on a réduit les dimensions relatives des atomes d'oxygène.

La réunion de tels anions en systèmes plus complexes est caractéristique des silicates: l'oxygène établit un pont entre les atomes de silicium, qui les relie comme il est indiqué fig. 37.

Dans ce cas, deux atomes d'oxygène lient chaque atome de silicium avec deux autres atomes de Si; pour chaque atome de silicium deux autres atomes d'oxygène établissent une liaison ionique avec les cations du métal et confèrent une charge correspondante à l'anion tout entier. De telles chaînes peuvent atteindre des dimensions notables; elles doivent être considérées comme des

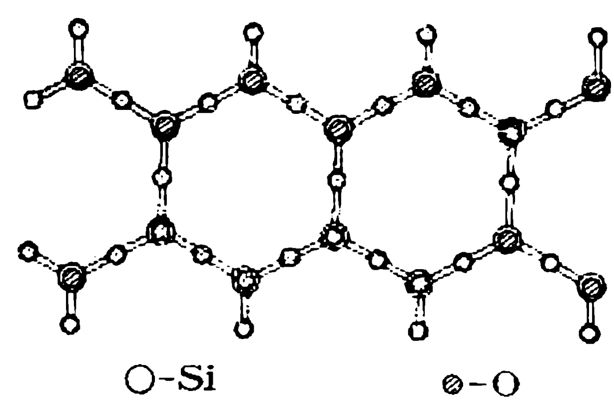


Fig. 38. Chaîne double de silicate (dans le plan)

anions géants. Dans les cristaux, elles sont disposées parallèlement l'une à l'autre et les ions positifs prennent place entre ces chaînes, formant ainsi un cristal ionique de structure particulière.

On rencontre aussi des groupements cycliques comprenant trois ou six atomes de silicium liés comme d'habitude par des atomes d'oxygène. Toutefois,

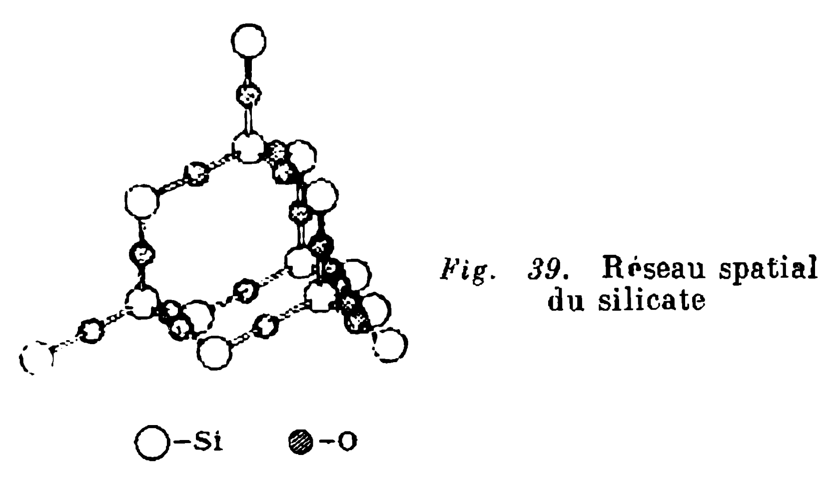


Fig. 39. Réseau spatial du silicate

il arrive que l'atome de silicium soit lié à trois autres atomes de Si par des atomes d'oxygène. Il en résulte, dans le cas le plus simple, une *chaîne double* (fig. 38); ceci se produit chez certains minéraux fibreux comme l'amiante, par exemple. Les chaînes s'y disposent aussi parallèlement; elles sont reliées les unes aux autres par les ions positifs situés entre elles. Les forces ioniques se révèlent plus faibles que les forces des liaisons covalentes à l'intérieur de chaque chaîne. Aussi des actions mécaniques extérieures, insuffisantes pour briser les chaînes elles-mêmes, arrivent à séparer les fibres du matériau.

Dans les cas plus complexes, l'association des groupes de silicates aboutit à la création de *réseaux plans ou spatiaux* qui constituent l'ossature du cristal (fig. 39).

Les réseaux plans se forment dans les micas et dans certains minéraux contenus dans les glaises (kaolinite, montmorillonite) ; ils sont à l'origine de la structure feuilletée de ces matériaux (fig. 40).

Dans les réseaux spatiaux une partie des atomes de silicium utilise ses quatre valences pour établir des liaisons avec quatre atomes d'oxygène déjà liés à d'autres atomes de silicium. Ici aussi ces atomes d'oxygène jouent un rôle de pont entre les atomes de silicium et, tous ensemble, ils forment l'ossature du cristal. Il est commode de considérer les structures de silicates complexes comme des systèmes formés de tétraèdres SiO_4, réunis par les sommets communs (par des atomes d'oxygène communs) dans telle ou telle combinaison.

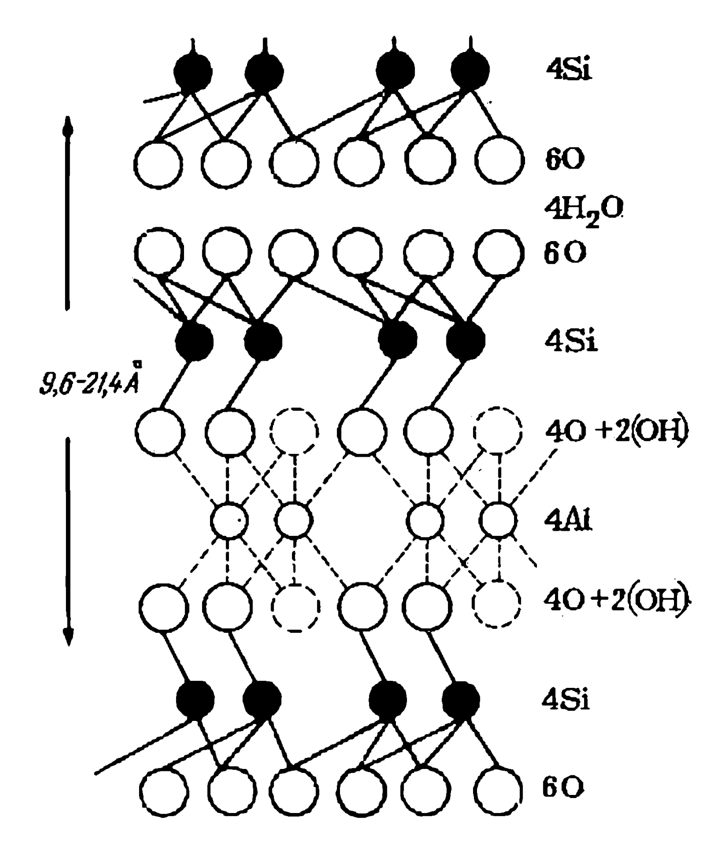


Fig. 40. Structure en couches de l'argile (cristal de montmorillonite). L'épaisseur de la couche peut varier entre 9,6 et 21,4 Å en fonction de la quantité d'eau contenue

En plus du silicium et de l'oxygène, d'autres éléments entrent encore dans la composition des silicates naturels. L'aluminium est le plus important parmi eux, car on le trouve dans les silicates les plus répandus, et ceci sous deux formes différentes soit sous forme de cation (silicates d'aluminium), soit en tant que partie de l'anion (aluminosilicates). Dans ce dernier cas, le plus répandu, les atomes d'aluminium se substituent aux atomes de silicium dans les tétraèdres SiO_4^{4-}. En même temps, comme l'atome d'aluminium a moins d'électrons de valence que l'atome de silicium, le nombre de valences libres du tétraèdre augmente jusqu'à cinq: AlO_4^{5-}. Quand l'aluminium se substitue au silicium, la charge négative de l'anion complexe augmente d'une unité dans chaque tétraèdre, ce qui se traduit par une augmentation de la charge totale des cations. On peut s'en rendre compte, par exemple en comparant la composition du quartz Si_4O_8 et celle de l'albite $Na[AlSi_3O_8]$. Le remplacement de l'un des atomes de silicium par un atome d'aluminium a entraîné l'introduction d'une quantité équivalente de cations.

Les réseaux spatiaux forment l'ossature des cristaux de la majeure partie des silicates complexes.

Toutes ces particularités de structure des cristaux de silicates font que bien que ces cristaux contiennent des ions, leur *structure* est déterminée, à la différence de celle des cristaux ioniques typiques, par l'ossature de silicate ou d'aluminosilicate dont les liaisons sont principalement covalentes. Ceci explique pourquoi les points de fusion des silicates sont élevés et pourquoi leur volatilité est nulle. La propriété qu'ont certains silicates d'échanger leurs ions métalliques contre d'autres ions en découle aussi. Ainsi, certaines zéolithes naturelles ou certains silicates artificiels en interaction avec une solution saline aqueuse peuvent échanger partiellement leurs cations contre les cations de la solution. Une condition nécessaire pour que ce phénomène se produise est que les dimensions de ces ions ne soient pas trop différentes. Ainsi, les ions sodium Na^+ (rayon 1,05 Å) se substituent facilement aux ions calcium Ca^{2+} (rayon 0,95 Å) dans le rapport de 2 : 1, tandis que la neutralité globale du cristal est préservée. On emploie des zéolithes artificielles en qualité d'adsorbants (*tamis moléculaires*, cf. p. 367).

§ 50. Les métaux. Dans les cristaux métalliques, les ions positifs reliés par leurs électrons (le gaz électronique) forment le réseau du cristal. *La grande mobilité de ces électrons confère aux métaux toutes les propriétés caractéristiques*, c'est-à-dire celles qui sont communes à tous les métaux et qui permettent de reconnaître qu'une substance donnée est un métal. On peut distinguer les propriétés physiques, comme leurs conductibilités électrique et thermiques élevées, leur malléabilité, leur éclat métallique et les propriétés chimiques telles que le caractère basique des oxydes inférieurs, etc.

Plus il y a d'électrons faiblement liés dans l'atome d'un élément donné et plus leur liaison avec cet atome est faible, plus les propriétés métalliques de l'élément se manifestent avec netteté. (Bien sûr, on n'oubliera pas l'influence d'autres facteurs encore.)

La conductibilité électrique permet de s'en rendre compte aisément. Le courant électrique se propage dans les métaux grâce au mouvement des électrons constituant le gaz électronique. En l'absence de champ extérieur, toutes les directions de déplacement des électrons sont équivalentes. Sous l'influence d'un champ extérieur, obtenu, par exemple, en établissant une différence de potentiel entre les deux extrémités d'un fil métallique, l'une des directions devient dans une certaine mesure privilégiée. Le déplacement global des électrons vers l'anode assure le transport du courant. Il est clair que plus la concentration de ces électrons est forte et moins ils sont liés à l'atome, plus la conductibilité électrique du métal sera grande.

L'intensité de la liaison d'un électron avec son atome est caractérisée dans une certaine mesure par la valeur du *travail de sortie de l'électron*, valeur qui de nos jours est déterminée expérimentalement (*Tableau 13*). On appelle *travail de sortie de l'électron*, *la quantité d'énergie nécessaire pour enlever un électron au métal.* Cette éner-

gie est déterminée en mesurant l'énergie minimale des oscillations électromagnétiques, suffisante pour enlever des électrons à un métal donné (*effet photoélectrique*), ou en mesurant la température à partir de laquelle le métal émet spontanément des électrons (*émission thermo-électronique*). Mais l'énergie mesurée par cette voie définit

Tableau 13

Rayons atomiques de quelques métaux * r (Å) et travail de sortie d'un électron E (eV)

Métal	r Å	E eV	Métal	r Å	E eV	Métal	r Å	E eV
Li	1,55	2,36	W	1,40	4,55	Ag	1,44	4,73
Na	1,89	2,33	Mn	1,30	3,76	Zn	1,39	4,25
K	2,36	2,26	Fe	1,26	4,76	Cd	1,56	4,08
Be	1,13	3,92	Ni	1,24	5,0	Hg	1,60	4,53
Mg	1,60	3,69	Pt	1,38	6,30	Al	1,43	4,25
Ba	2,21	2,55	Cu	1,28	4,29	Pb	1,75	4,15
Cr	1,27	3,72						

* D'après G. Boky.

le travail nécessaire pour séparer l'électron de la surface du métal; elle n'est pas égale à l'énergie de liaison de celui-ci à l'intérieur du métal. Le travail de sortie de l'électron diffère aussi du potentiel d'ionisation des atomes à l'état libre; il lui est inférieur d'environ 2 à 5 volts, en particulier par suite de l'énergie cinétique des électrons dans le métal.

Le mouvement des électrons de valence dans le champ périodique du réseau cristallin fait l'objet de la mécanique quantique des corps solides. On a élaboré sur cette base la théorie des métaux, des semi-conducteurs et des diélectriques appelée *théorie des bandes* qui explique la nature de nombreux phénomènes et des lois importantes régissant les propriétés des corps solides (cf. cours de physique).

Lors de la formation d'un cristal métallique à partir des atomes libres, le rapprochement de ces derniers intensifie leur interaction. Les niveaux énergétiques des électrons de valence se déplacent, se séparent, s'élargissent et se réunissent partiellement en formant, au lieu des niveaux discrets isolés, différents secteurs des niveaux énergétiques (bandes d'énergies). La fig. 41 montre la formation des bandes d'énergies dans un cristal à partir des niveaux énergétiques des atomes libres lors de la diminution des distances interatomiques.

Un tel changement d'état n'intéresse pas les électrons des couches électroniques intérieures. Ainsi, ces électrons et le noyau atomique donnent naissance à un ion positif de l'élément donné, qui entre en entier dans la structure du cristal métallique.

Les métaux ne conduisent le courant électrique par le mécanisme de déplacement des électrons, propriété notée même pour les différences de potentiel ordinaires, pas trop grandes, qu'à condition que ceux-ci ne franchissent pas les barrières énergétiques élevées. Pour

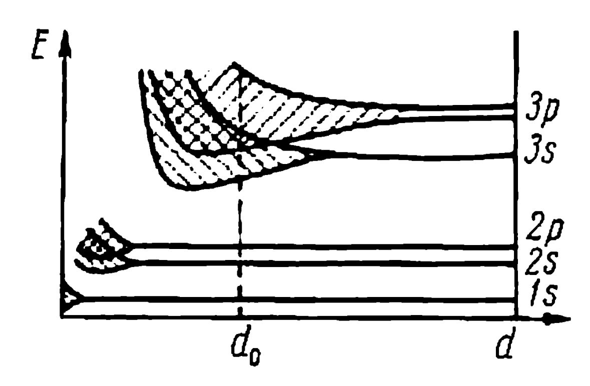


Fig. 41. Formation des bandes d'énergies dans les cristaux métalliques à partir des niveaux électroniques des atomes:
d est la distance entre les atomes, d_0 les distances interatomiques dans les cristaux

cela, les électrons ne doivent se déplacer qu'à l'intérieur d'une seule bande. Un tel déplacement est possible lorsque dans la bande donnée il y a des niveaux libres, c'est-à-dire que le nombre d'électrons y est plus petit que celui admis par le principe de Pauli (§ 9). Ces bandes partiellement saturées sont bandes d'énergies de conduction des métaux, tandis que les bandes sans niveaux libres

Tableau 14

Structures cristallines de quelques métaux

Assemblage cubique compact (à faces centrées)	Assemblage hexagonal compact	Assemblage cubique à corps centré	Assemblage cubique compact (à faces centrées)	Assemblage hexagonal compact	Assemblage cubique à corps centré
Cu	Ce	Li	Co-β	Y	W-α
Ag	Mg	Na	Ni	Hf	Fe-α
Au	Zn	K	Rh	Cr	Fe-δ
Al	Cd	V	Pd	CO-α	Rb
Pb	Tl	Ta	Ir	Ru	Cs
Th	Ti	Cr-α	Pt	Os	Ba
Fe-γ	Zr-α	Mo		La	Nb

(appelées bandes d'énergies de valence) ne participent pas dans ce processus. Pour la possibilité de passage des électrons dans les bandes non saturées supérieures voir § 55.

La grande majorité des métaux cristallise dans les structures compactes: assemblage cubique (à faces centrées), assemblage hexagonal et, plus rarement, en réseaux cubiques à corps centré. On a classé, dans le *Tableau 14*, quelques métaux suivant leur structure cristalline.

En général, la solidité de la liaison métallique augmente avec le nombre d'atomes auxquels est directement lié un atome donné, c'est-à-dire avec son nombre de coordination. En effet, ce dernier est en général assez élevé dans les structures correspondant aux métaux. Dans les réseaux à corps centré, en plus des huit atomes adjacents, un atome donné est lié à six autres qui s'en trouvent extrêmement rapprochés. Aussi on peut considérer que le nombre de coordination de cette structure est égal à 14. C'est ce qui explique probablement le nombre relativement grand de métaux doués de cette structure cristalline (15 métaux), puisque huit liaisons fortes et six faibles représentent au total un gain d'énergie qui compense l'effet négatif de la légère augmentation des distances moyennes entre le satomes.

Par ailleurs, c'est précisément le caractère non directionnel de la liaison électronique qui confère aux métaux leur malléabilité, c'est-à-dire la propriété de pouvoir modifier leur forme sous l'action des efforts mécaniques, sans altération de l'entité du corps.

§ 51. Les alliages. Les alliages métalliques sont généralement constitués de petits cristaux des divers composants, chaque espèce de cristal ne contenant principalement qu'un seul composant. Toutefois, dans un grand nombre de cas on peut mettre en évidence, dans un cristal donné, plus d'un composant. Cela se produit soit quand les composants sont l'objet d'une interaction chimique qui est à l'origine d'un *composé métallique*, soit quand ils peuvent se dissoudre mutuellement, non seulement à l'état liquide mais aussi à l'état cristallin, constituant ainsi des *solutions solides* (ou des *cristaux mixtes*). Dans ce dernier cas, les atomes de l'un des métaux *s'insèrent* dans le réseau de l'autre ou *se substituent* à ses atomes, formant respectivement des *solutions solides d'insertion* ou des *solutions solides de substitution*.

On obtient une solution solide d'insertion lorsque les atomes de l'élément dissous occupent les places disponibles du réseau du métal dissolvant. Il faut remarquer que les dimensions des atomes de l'élément dissous doivent être petites. En général, elles n'atteignent pas 0,63 celles des atomes du solvant. Le réseau de ce dernier peut, de ce fait, subir des altérations. Les solutions solides de cette espèce sont, le plus souvent, constituées par les éléments des sous-groupes secondaires du système périodique qui dissolvent l'hydrogène, l'azote et le carbone.

Les solutions solides de substitution résultent d'un remplacement partiel des atomes du métal dissolvant par ceux du métal

dissous. Ce processus ne peut avoir lieu sans entraîner de tension importante de l'atome que si les dimensions des atomes constitutifs ne diffèrent pas notablement. De plus, les éléments doivent être assez proches par leurs propriétés chimiques, ou mieux, appartenir à un même sous-groupe de la classification périodique. Il existe encore d'autres restrictions (cf. §§ 131 et 133 pour les solutions solides).

§ 52. Les cristaux moléculaires. La glace. Quand les particules qui constituent un cristal sont des molécules entières, leur assemblage se fait par l'intermédiaire de forces intermoléculaires (§ 27). Comme ces forces sont beaucoup plus faibles que celles qui unissent les particules des cristaux ioniques, atomiques ou métalliques, les *cristaux moléculaires ont une dureté faible, leur température de fusion est basse et leur volatilité notable.*

Les cristaux les plus simples par leur structure sont ceux des gaz inertes. Quoique dans ce cas le réseau soit constitué par les *atomes* du gaz inerte, c'est un réseau moléculaire et non un réseau atomique, car les forces de valence ne jouent aucun rôle dans la formation de ces cristaux. Les atomes de forme sphérique, dont les interactions jouissent de la symétrie sphérique constituent, lors de la cristallisation, le réseau cubique à faces centrées, plus avantageux du point de vue énergétique: l'arrangement atomique y est très dense.

Les substances à molécules diatomiques forment généralement des cristaux de structure plus complexe. Toutes les relations se compliquent particulièrement pour les substances à molécules polyatomiques. Seules les molécules les plus symétriques et relativement simples, comme CH_4, CBr_4, etc., donnent des cristaux simples du système cubique.

Les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les molécules d'eau jouent un rôle important dans la structure de la glace. Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre autres atomes d'oxygène disposés en tétraèdre avec chacun desquels il est lié par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène. Deux des quatre atomes d'hydrogène sont plus près de l'atome d'oxygène donné et constituent une molécule d'eau. Les deux autres atomes d'hydrogène sont liés à lui par une liaison hydrogène et font partie d'autres molécules d'eau. La distance entre les noyaux des atomes d'oxygène de deux molécules voisines est égale à 2,76 Å. La fig. 42 représente la disposition des molécules de deux couches adjacentes.

Il est intéressant de remarquer qu'une telle disposition est très éloignée de l'assemblage compact des molécules. Ce dernier, réalisé avec des sphères de 1,38 Å de rayon, conférerait à la glace un volume molaire de 9 ml, tandis qu'en fait, il est de 19,6 ml, c'est-à-dire plus de deux fois plus grand. Ceci résulte de ce que lors de l'assem-

blage compact des molécules, leur orientation relative qui correspond à la disposition tétraédrique des quatre liaisons de l'atome d'oxygène ne serait pas conservée. Or, cette disposition est nécessaire pour l'établissement des liaisons hydrogène. L'altération des angles

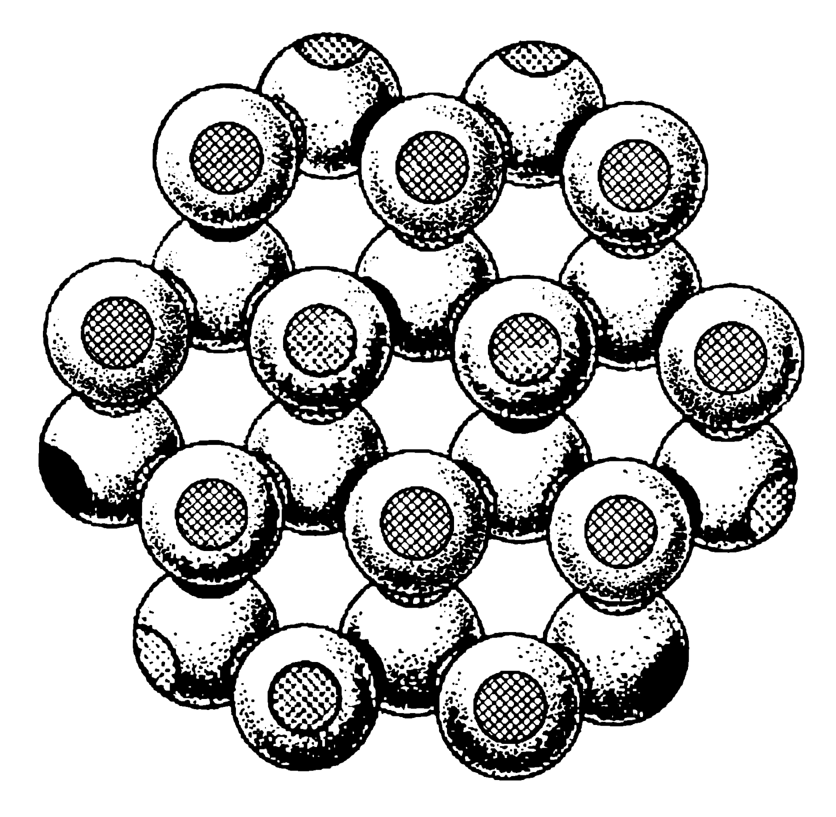


Fig. 42. Structure de la glace

de valence exige la dépense d'une importante quantité d'énergie. Tout cela explique la structure friable de la glace et le fait que la densité de la glace soit plus faible que celle de l'eau liquide.

§ 53. Les hydrates cristallisés des sels. Certaines molécules neutres de dimensions suffisamment petites, douées d'une polarité notable ou ayant une aptitude à établir des liaisons hydrogène peuvent aussi entrer dans la composition des cristaux ioniques. C'est principalement le cas des molécules d'eau et, dans une moindre mesure, celui des molécules d'ammoniac. Nous ne nous arrêterons qu'aux hydrates cristallisés des sels.

L'étude de la structure interne de ces cristaux révèle que les liaisons entre les molécules d'eau et les ions peuvent être de diverses natures (même pour les molécules d'eau qui entrent dans la composition d'un hydrate cristallisé donné). Les molécules d'eau peuvent se lier tant avec les cations qu'avec les anions; elles peuvent aussi pénétrer dans le réseau du cristal, dans les intervalles entre les ions ou les couches.

La liaison avec les ions s'établit en majeure partie à la suite d'une interaction ion-dipôle; de plus, la liaison est favorisée par la petite dimension du cation, par sa grande charge (par exemple Al^{3+}) et par une plus grande faculté de polarisation consécutive.

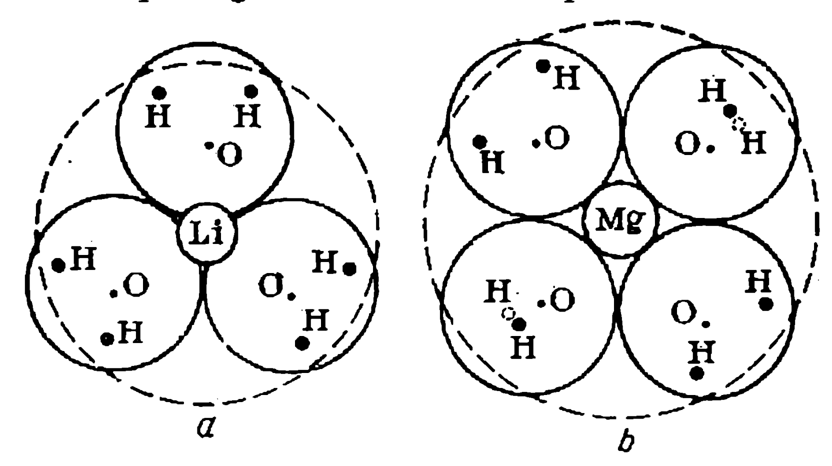


Fig. 43. Disposition relative des ions d'un métal et des molécules d'eau dans les hydrates des cations (*a*) $Li^+ \cdot 4H_2O$ et (*b*) $Mg^{2+} \cdot 6H_2O$ (d'après Bernal).

Dans le premier cas, on n'a pas indiqué une molécule d'eau située devant l'ion lithium (dans le plan en avant de la figure) et dans le second cas, deux molécules d'eau : l'une devant l'ion magnésium, l'autre derrière lui

Quand l'anion est de grande dimension, parallèlement à l'augmentation du volume global du cation (comprenant les molécules d'eau qu'il lie), le nombre de coordination croît et la stabilité de la structure s'en trouve accrue.

La fig. 43 représente des modèles d'ions lithium et magnésium hydratés: $Li^+ \cdot 4H_2O$ et $Mg^{2+} \cdot 6H_2O$. L'ion Li^+ est entouré de quatre molécules d'eau. Elles sont disposées aux sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par l'ion lithium. L'ion Mg^{2+} est entouré de six molécules d'eau disposées aux sommets d'un octaèdre régulier *. Dans certains hydrates cristallisés, une partie des molécules d'eau est liée avec les cations et une autre partie avec les anions. Ainsi, dans $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, quatre molécules d'eau sont liées avec l'ion cuivre et une seule avec l'anion.

Les molécules d'eau qui ne sont liées avec aucun ion se situent en général dans l'intervalle entre eux ou entre les couches d'ions, et s'y maintiennent grâce à l'interaction de polarisation ; ceci a lieu, par exemple, dans les cristaux de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Ces molécules d'eau quittent en général le cristal assez aisément, en partie ou en totalité. Dans certains minéraux (la zéolithe par exemple), leur proportion n'est ni régie par le rapport simple qui détermine les quantités

* Un octaèdre régulier est un polyèdre à huit faces dont toutes les faces sont des triangles équilatéraux. On peut le construire en réunissant par leurs bases deux pyramides à bases carrées dont toutes les faces sont des triangles équilatéraux.

de substances entrant dans une combinaison, ni constante. D'ailleurs, de tels composés ne sont déjà plus des hydrates cristallisés des sels.

§ 54. Les cristaux réels. Les structures internes des cristaux réels ne correspondent pas toujours à celles que nous avons décrites. Nous observons ces dernières dans les cas rares où les conditions

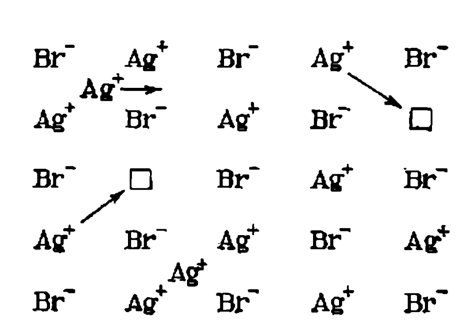


Fig. 44. Schéma des défauts du réseau cristallin de AgBr (d'après Frenkel)

Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+
Cl^- Na^+ Cl^- □ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-
Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ □ Na^+ Cl^- Na^+
Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-
Na^+ □ Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- □ Cl^- Na^+
Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^- Na^+ Cl^-

Fig. 45. Schéma des défauts du réseau cristallin de NaCl (d'après Schottky)

de formation du cristal n'ont en rien altéré sa structure. La formation du cristal se fait le plus souvent dans des conditions qui entraînent tel ou tel écart de sa forme extérieure, ou tel ou tel défaut de sa structure interne, ou encore telle ou telle modification de sa composition chimique, etc.

Les défauts les plus simples de la structure d'un cristal sont représentés fig. 44 et 45. Les premiers s'appellent *défauts de Frenkel*. Ils consistent en ce que certains ions n'occupent pas le nœud du réseau qui leur est destiné, mais sont passés en position interstitielle. Leurs places habituelles restent disponibles et d'autres ions viennent les occuper. Les seconds s'appellent *défauts de Schottky* et se manifestent par l'apparition de lacunes en différents nœuds du réseau.

Des défauts d'une autre sorte sont provoqués par la présence d'ions ou d'atomes étrangers qui viennent soit occuper les nœuds du réseau où ils se substituent à un atome ou un ion de la substance principale (*impuretés substitutionnelles*), soit s'insérer entre eux (*impuretés interstitielles*).

Les matériaux utilisés, même si leur structure est purement cristalline, se présentent dans l'immense majorité des cas sous la forme de produits poudreux microcristallins ou sous celle de systèmes constitués d'un grand nombre de petits cristaux (*polycristaux*) identiques ou différents par leur composition, réunis en un seul corps solide; c'est le cas des alliages métalliques et de la plupart des roches, par exemple. De plus, les cristaux des substances prin-

cipales sont souvent séparés par de fines couches contenant les diverses impuretés. La surface des cristaux a souvent une *structure en mosaïque*, c'est-à-dire qu'elle est constituée de blocs distincts orientés différemment ou séparés les uns des autres par des failles.

Certains écarts réguliers de la structure idéale du cristal qui apparaissent lors de sa formation ou à la suite des actions mécaniques, ou pour d'autres causes encore ont reçu le nom de *dislocation des cristaux*. On en connaît divers types. La fig. 46 montre la dislocation qui apparaît lors de la réunion de deux cristaux ayant des orientations voisines (mais non identiques). La nature et la proportion des dislocations, l'élimination des dislocations existantes ou la naissance des nouvelles peuvent influer fortement sur les propriétés des cristaux et, en particulier, sur leur résistance mécanique.

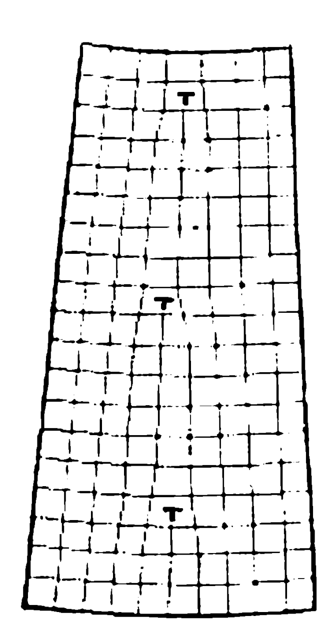


Fig. 46. Schéma d'une dislocation d'un réseau cristallin

Néanmoins, de nombreuses propriétés du *matériau*, comme par exemple sa résistance mécanique, peuvent dépendre plus de la nature de la liaison entre les cristaux distincts que des propriétés des cristaux eux-mêmes. Ainsi, les différences de dureté de la craie, du calcaire et du marbre résultent précisément des différences de structure de chacune de ces variétés.

La plupart des matériaux employés dans la pratique sont constitués non par une, mais par deux, trois espèces cristallines ou plus. (Les métaux sont surtout utilisés sous forme d'alliages qui contiennent plusieurs espèces de cristaux. Le granit est composé de cristaux de quartz, de mica et de feldspath.) Les forces qui rassemblent ces cristaux en un seul corps solide ne sont pas toujours dues à l'interaction directe des particules superficielles de ces cristaux. Les propriétés mécaniques et autres d'un matériau peuvent aussi dépendre des propriétés des fines couches interstitielles entre les cristaux et de l'assemblage de celles-ci avec la surface des cristaux.

Souvent ces couches contiennent les diverses impuretés, ce qui explique la forte influence d'impuretés en quantités insignifiantes sur les propriétés mécaniques et autres du matériau. De telles couches intermédiaires peuvent non seulement se rencontrer dans les substances cristallines, mais aussi dans les substances vitreuses. Elles jouent un grand rôle dans la formation de céramiques.

L'étude des diverses propriétés des matériaux en fonction de leur composition et de leur structure a abouti à la création de nouvelles espèces de matériaux douées d'un diapason de propriétés originales.

§ 55 *. **Les semi-conducteurs.** On appelle *semi-conducteurs les substances qui sont intermédiaires par leur conductibilité électrique entre les métaux et les isolants.* Elles sont utilisées dans différentes branches de la technique comme redresseurs, transistors, thermoéléments, photoéléments, etc. Entre 1940 et 1960 un grand nombre de semi-conducteurs jouissant d'un ensemble de propriétés précieuses fut obtenu. En même temps l'étude de leurs propriétés et des lois de leur structure interne constituait une nouvelle et importante partie de la physique moderne.

Ces dernières années, la chimie des semi-conducteurs commence, elle aussi, à se développer. Ceci se manifeste en particulier par l'élaboration de nouvelles méthodes de fabrication et d'analyse de substances jouissant d'un degré de pureté extrême et d'une structure cristalline régulière, ce qui est indispensable pour l'obtention de certains matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés déterminées. Par ailleurs, il s'est avéré que la structure interne caractéristique des semi-conducteurs détermine aussi les propriétés chimiques de certains composés et, en particulier, les propriétés de certains catalyseurs des réactions d'oxydo-réduction.

Des substances vitreuses peuvent être des semi-conducteurs tout comme les cristaux. Les cristaux semi-conducteurs peuvent être constitués de particules liées par covalence (germanium, silicium, carborundum, etc.), c'est-à-dire avoir des réseaux cristallins atomiques. De nos jours, c'est cette catégorie de semi-conducteurs qui retient le plus l'attention. Néanmoins beaucoup de cristaux à réseaux ioniques ou moléculaires (minéraux et organiques) sont semi-conducteurs dans certaines conditions déterminées.

En général, la conductibilité des cristaux ioniques est insignifiante. Le courant électrique peut être transporté dans ces cristaux tant par les ions que par les électrons, mais les propriétés de semi-conduction ne sont liées qu'à la conduction électronique. Les valeurs absolues des conductibilités ionique et électronique et les relations qui existent entre elles peuvent varier notablement en fonction de la substance, de sa modification cristalline et de la température. Ainsi, pour la forme du sulfure d'argent qui correspond à la plus basse température Ag_2S-β, la partie de la conductibilité électronique augmente avec la température pour atteindre 20 % au point de transition à Ag_2S-α, qui jouit d'une conductibilité purement électronique. Au contraire, la forme correspondant à une basse température de l'iodure de cuivre CuI-γ possède une conductibilité électronique à la température peu élevée, mais quand celle-ci atteint 250 °C, une conductibilité ionique apparaît; ensuite, au-dessus de 400 °C la conductibilité prend un caractère purement ionique. Celui-ci se conserve chez les modifications CuI-β et CuI-α correspondant aux hautes températures.

Dans un précis de chimie il n'y a pas lieu d'étudier en détail ces relations. Néanmoins, il convient de caractériser les particularités spécifiques du mécanisme de la semi-conductibilité électronique, fondamentalement distincte de la conductibilité des métaux. Les métaux et les semi-conducteurs ne diffèrent pas seulement quantitativement par leur conductibilité. Bien que dans les deux cas le courant se propage grâce aux mouvements des électrons, dans le cas des métaux il s'agit des électrons du gaz électronique qui ne sont liés à aucun atome en particulier du réseau cristallin, tandis que dans celui des semi-conducteurs il s'agit d'électrons arrachés aux atomes ou aux molécules constituant le réseau. La proportion des électrons aptes à transporter le courant électrique est des milliers et des millions de fois plus grande dans les métaux que dans les semi-conducteurs. Dans les métaux un abaissement de la température affaiblit les oscillations des atomes constituant le réseau, et augmente la conductibilité; lors d'une importante diminution de la température (celle-ci devenant proche du zéro absolu), certains métaux sont le siège d'un accroissement considérable de la conductibilité. En revanche, dans les semi-conducteurs, un

abaissement de la température provoque une diminution du nombre des électrons de conduction et, par conséquent, une diminution de la conductibilité électronique; celle-ci devient négligeable lors d'une baisse suffisante de la température.

Les semi-conducteurs se divisent en deux groupes suivant la nature de leur conductibilité: le type p (*positif*) et le type n (*négatif*). Sous une forme simplifiée on peut expliquer cette distinction de la façon suivante. La séparation d'un électron de l'atome ou de la molécule fait apparaître une lacune (ou comme on dit, un *trou*) qui peut être comblée par un électron d'un autre atome, électron dont la place disponible sera occupée par un électron d'un troisième atome, et ainsi de suite. En l'absence de champ électrique extérieur, toutes les directions de déplacements sont équivalentes, mais si on crée une différence de potentiel, une seule direction devient privilégiée et le trou se déplacera en moyenne dans la direction du champ de manière semblable à celle dont se déplacent, mais en sens opposé, les électrons sous l'influence d'un tel champ.

Les impuretés jouent un grand rôle dans le mécanisme de la semi-conductibilité, même si elles sont présentes en très petites quantités. Si la nature chimique de l'impureté et sa disposition dans le cristal sont telles qu'à la suite de l'agitation thermique ses atomes puissent perdre certains électrons de valence (*atomes donneurs*), le semi-conducteur est de type n; il contient des électrons libres et possède la conductibilité par électrons. Au contraire, si l'impureté peut lier des électrons arrachés par l'agitation thermique aux atomes (ou aux molécules) du réseau cristallin en transformant ces atomes en ions positifs (*atomes accepteurs*), le semi-conducteur obtenu est de type p. Il a des lacunes pour les électrons; on dit qu'il est doué d'une conductibilité par trous. Les semi-conducteurs constitués par TiO_2, V_2O_5, CdS, CdSe, HgS, Hg_2S, CdO, ZnO, Ag_2S, CsS, WO_3, Al_2O_3 possèdent principalement une conductibilité du type n. Ceux constitués par Cu_2O, Ag_2O, Cu_2S, Sb_2S_3, Te, Se, Hg_2O, MnO, CoO, NiO, SnO ont une conductibilité du type p. On peut à volonté conférer à certains semi-conducteurs l'un ou l'autre type de conductibilité en leur ajoutant des impuretés de diverses natures. Le groupe de ces semi-conducteurs comprend: Si, Ge, PbS, PbSe, PbTe, SiC, Fe_2S et d'autres encore. Ainsi, si on ajoute au germanium des éléments du Ve groupe de la classification périodique (arsenic, antimoine) qui ont un électron de valence de plus que le germanium, celui-ci acquerra des propriétés de semi-conducteur de type n. Les éléments du IIIe groupe (indium, gallium) ont un électron de valence de moins que le germanium; ils entraînent une conductibilité par trous et confèrent au germanium les propriétés des semi-conducteurs de type p. La semi-conductibilité par impuretés a de nos jours une grande importance.

Les sites des atomes de l'impureté dans le cristal peuvent être divers. Dans certains cas, leur atome (ou leur ion) vient remplacer, en un nœud du réseau, un atome (ou un ion) de la substance principale (*impuretés substitutionnelles*); dans d'autres, les atomes (ou les ions) de l'impureté s'insèrent entre les nœuds du réseau (*impuretés interstitielles*). On assimile aux impuretés les atomes ou les ions de l'un des éléments du composé donné qui sont en excès par rapport à la composition chimique fixée de la substance. Il convient de remarquer que l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un atome de l'impureté du cristal (dans un milieu ayant une constante diélectrique élevée) est souvent des dizaines de fois plus petite que le potentiel d'ionisation de ces atomes à l'état libre. Pour caractériser les semi-conducteurs, on recourt souvent à la grandeur E, travail de sortie d'un électron (cf. § 50).

Une étude plus détaillée permet d'établir comment le type, la valeur de la semi-conductibilité et beaucoup d'autres propriétés dépendent de la nature des atomes de l'impureté, de la valence de ceux-ci et de leur site. Quand on sait de quelle façon les impuretés influent sur les propriétés des semi-conducteurs, on peut obtenir des semi-conducteurs ayant un ensemble de propriétés

données, en purifiant d'abord complètement le semi-conducteur et ensuite en y introduisant une quantité déterminée de l'impureté adéquate. La purification initiale doit être très poussée. Par exemple, pour le silicium ou le germanium, la teneur globale en impureté doit être ramenée à 10^{-7} ou 10^{-9}%. Ce degré de pureté n'a été atteint que grâce à de toutes nouvelles techniques, comme la méthode de cristallisation multiple à partir de la substance fondue par des fusions successives du cristal et des étirages des nouveaux cristaux uniques (fig. 47) et la méthode de fusion de zone (cf. p. 337).

Tout comme l'élimination des impuretés celle des dislocations est de la plus haute importance.

Selon la théorie des bandes (§ 50) les isolants et les semi-conducteurs se distinguent des métaux par l'absence de bandes d'énergies partiellement saturées. Dans les isolants et les semi-conducteurs (en l'absence d'excitation thermique ou autre), toutes les bandes qui suivent les bandes de valence (remplies) sont libres, autrement dit elles ne contiennent pas d'électrons. La conductibilité ne peut y apparaître qu'à la suite d'une transition partielle des électrons de la bande de valence dans la bande non saturée la plus proche. La possibilité et la probabilité d'une telle transition dépendent, avant tout, de la position de cette bande (suivant son niveau énergétique) par rapport à la bande de valence, c'est-à-dire de la quantité d'énergie qu'exige une telle transition. L'intervalle énergétique entre ces bandes est appelé *bande d'énergies interdite*, car la présence des électrons dans cet intervalle est impossible. La quantité d'énergie nécessaire pour cette transition est ordinairement appelée *largeur de la bande d'énergies interdite*; on l'exprime en électrons-volts.

La largeur de la bande d'énergies interdite des isolants est considérable — de l'ordre de plusieurs électrons-volts (fig. 48), tandis qu'elle est petite dans les semi-conducteurs (moins de 1 à 2 eV). A la température suffisamment basse (en l'absence de lumière), le semi-conducteur est isolant, mais si on le réchauffe, à partir d'une température donnée (ou sous l'action de la lumière), la transition des électrons devient possible, et le corps acquiert une certaine conductibilité qui augmente avec la température. La transition de l'électron de la bande de valence dans la bande de conduction signifie du point de vue physique qu'il cesse d'être lié à un atome déterminé et devient capable de se déplacer dans le volume du cristal. D'autre part, une telle transition d'un certain nombre d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction est liée à l'apparition de la conductibilité par trous dans la bande de valence.



Fig. 47. Monocristal de silicium obtenu par étirage de la matière fondue

On peut également provoquer la conductibilité en introduisant dans le semi-conducteur des impuretés dont les niveaux énergétiques sont disposés entre la bande de valence et celle de conduction (c'est-à-dire dans la bande d'énergies interdite). S'il s'agit des donneurs (fig. 49), leurs atomes cèdent les électrons qui passent dans la bande libre en la transformant en bande

de conduction avec formation du semi-conducteur de type n. Au cas de l'accepteur ses atomes empruntent les électrons à la bande de valence, ce qui lui communique la conductibilité par trous avec formation du semi-conducteur de type p.

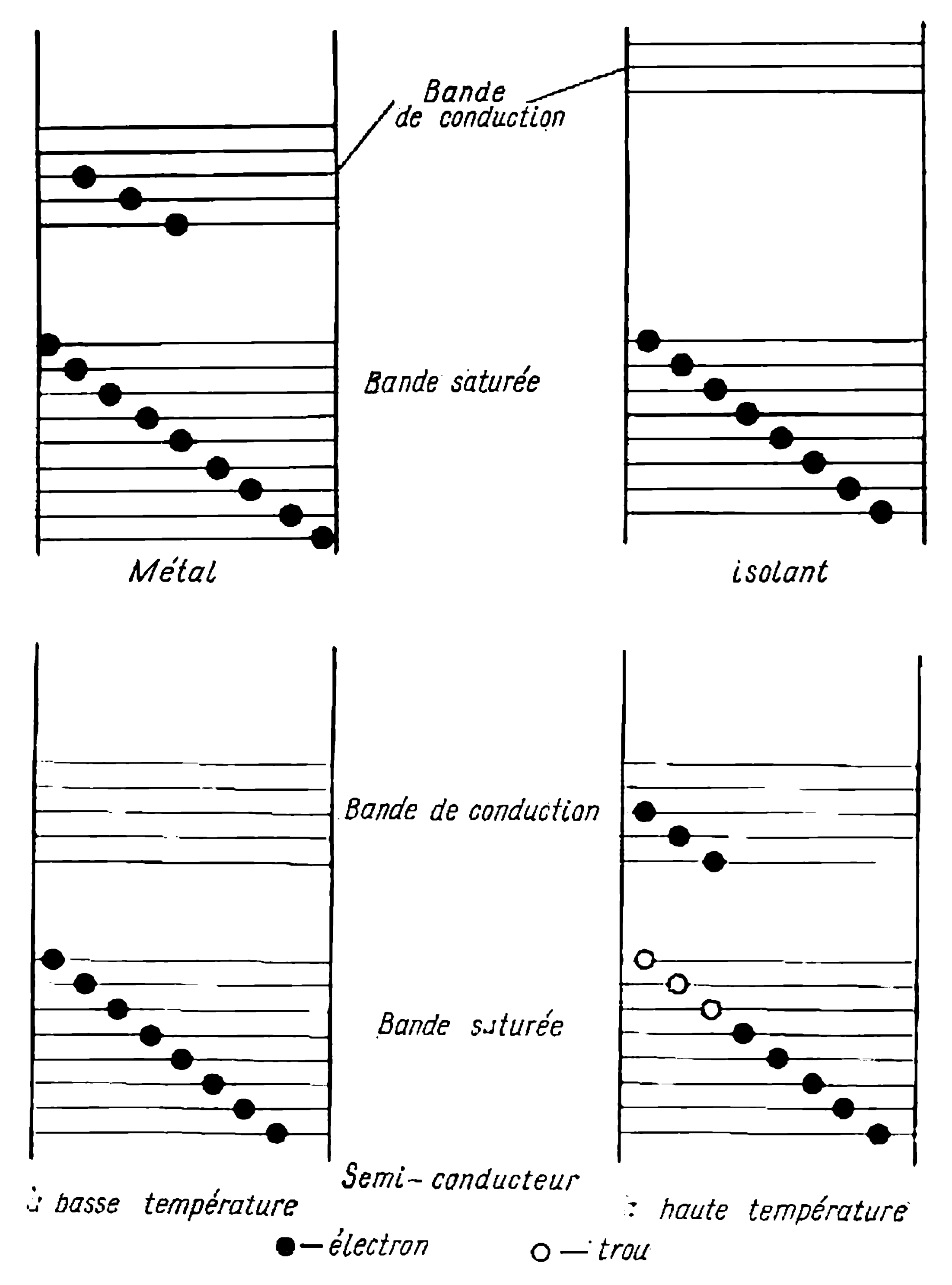


Fig. 48. Bandes d'énergies dans un métal, un isolant et un semi-conducteur

Dernièrement, à côté des semi-conducteurs minéraux, les substances organiques aux propriétés de semi-conductibilité attirent de plus en plus l'attention. Il s'agit en premier lieu des combinaisons macromoléculaires dont la chaîne est

doublée d'une série successive de liaisons π conjuguées, par exemple du type $\left[\begin{array}{l}-\mathrm{C}=\mathrm{CH}- \\ \;\;| \\ \;\;\mathrm{R}\end{array}\right]_x$ où R est le radical correspondant ou l'atome d'hydrogène.

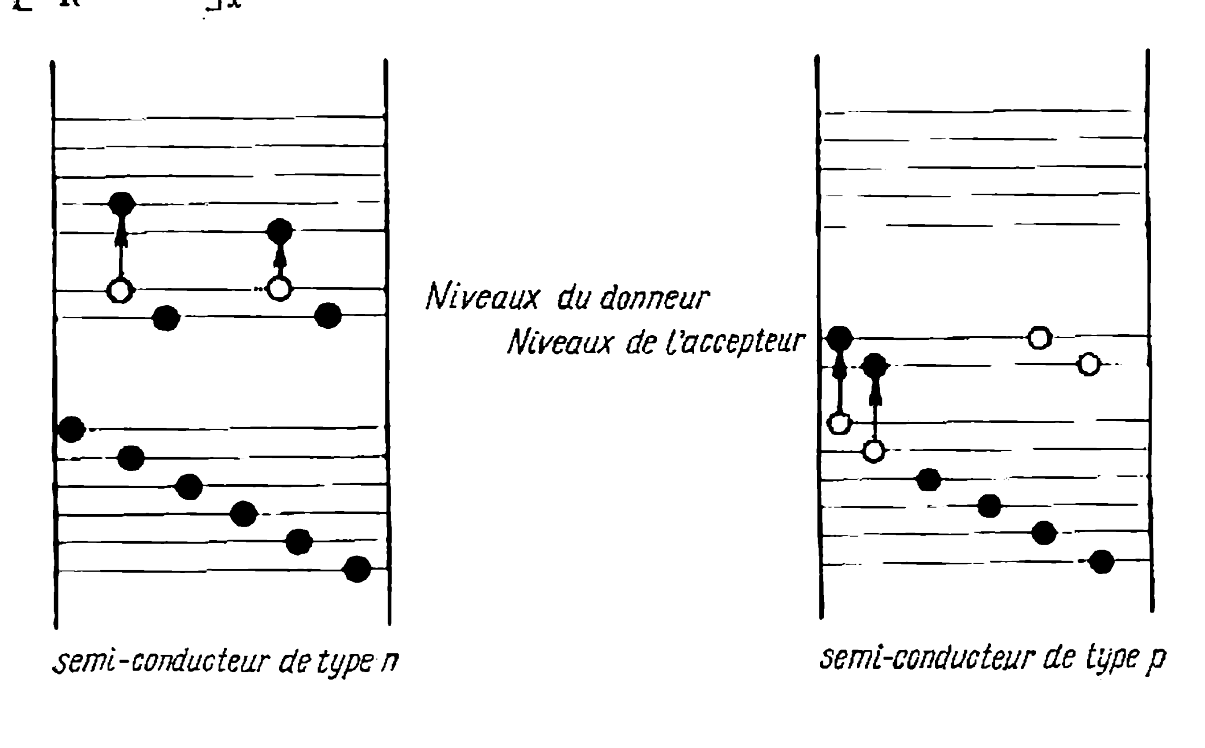


Fig. 49. Semi-conducteurs par impuretés de type n et p

On peut y classer également les chaînes du type polyphénylène $[-C_6H_4-]_x$ ou de ses dérivés

§ 56. **Températures et chaleurs de fusion des cristaux.** La température de fusion des cristaux d'une substance donnée dépend de la pression extérieure, de la présence d'impuretés et, pour les poudres très fines, du degré de finesse. Nous examinerons ces dépendances plus loin; pour le moment, limitons-nous aux températures de fusion des corps purs à la pression atmosphérique. La température de fusion à la pression atmosphérique s'appelle aussi *point de fusion*, ou encore *température* (ou *point*) *de solidification* d'une substance donnée. Si la température de fusion d'une substance est basse (au-dessous de 15-20 °C), on parle de *point* (ou *température*) *de congélation*.

Les cristaux moléculaires ont les points de fusion les plus bas, puisque la liaison entre leurs particules qui constituent le réseau est particulièrement faible (*Tableau 15*). Parmi les cristaux dont

Tableau 15

Points de fusion *t* (°C) et chaleurs molaires de fusion *L* (kcal/mole) de quelques substances minérales *

Substance	t	L	Substance	t	L
H_2	−259,20	0,028	NaOH	319	1,52
N_2	−210,0	0,172	AgCl	455	3,1
HCl	−114,22	0,476	NaCl	801	6,9
NH_3	−77,76	1,351	$CaSiO_3$	1 540	13,4
HNO_3	−41,6	0,503	Al_2O_3	2 042	28,3
H_2O	0,000	1,4363	MgO	2 800	18,5
$AgNO_3$	210	2,76			

* On n'a jamais observé de carbone à l'état liquide. Le graphite se sublime. La température de sublimation est supérieure à 4 000 °K pour $p = 1$ atm; la chaleur de sublimation de molécules monoatomiques est de 170 à 180 kcal/atome-gramme entre 0 et 2 000 °K.

les réseaux sont maintenus par des liaisons ioniques ou covalentes, il est rare de rencontrer des points de fusion inférieurs à 300 °C (si on exclut certains hydrates cristallisés salins qui fondent dans leur propre eau de cristallisation) ; au contraire, il n'existe presque pas de cristaux moléculaires ayant des points de fusion supérieurs à 300 °C.

Tableau 16

Points de fusion *t* (°C) et chaleurs atomiques de fusion *L* (kcal/atome-gramme) de quelques métaux

Métal	t	L	Métal	t	L
Hg	−38,86	0,55	Al	659	2,57
Cs	28,7	0,52	Ag	960,8	2,69
Na	97,8	0,62	Cu	1 084	3,1
Sn	231,9	1,69	Ni	1 452	4,22
Pb	327,4	1,14	Fe	1 536	3,6
Zn	419,5	1,765	W	3 377	8,42

Le *Tableau 16* montre que les points de fusion sont très différents suivant les métaux. Si on ne tient pas compte du mercure et

du gallium, ce sont les métaux alcalins qui ont les points de fusion les plus bas, car leurs atomes ne donnent qu'un seul électron chacun pour établir les liaisons. La majeure partie des métaux ont des points de fusion élevés, supérieurs à 800 °C (le *Tableau 16* n'en contient que quelques-uns).

Il est à remarquer, en particulier, que le point de fusion des cristaux moléculaires de substances non polaires s'élève, en général, avec l'augmentation de la taille des molécules, quoique cette élévation ne soit pas toujours régulière. Avec l'augmentation de la polarité des molécules et tout spécialement avec la formation d'une liaison hydrogène dans les cristaux, le point de fusion s'élève. Les cristaux ioniques constitués d'ions à deux charges ont des points de fusion plus hauts que les cristaux constitués d'ions à la charge unique, puisque les forces d'attraction mutuelle des ions sont plus faibles dans le second cas.

On appelle *chaleur de fusion* la quantité d'énergie nécessaire pour fondre un corps à température constante. Nous la rapporterons à une mole de substance. Quoiqu'il n'existe pas de relation univoque entre les chaleurs et les températures de fusion, celles-là sont en général d'autant plus grandes que les températures de fusion sont plus élevées. Ceci est tout particulièrement vrai pour les substances proches par la nature de leurs combinaisons et par le caractère de leurs liaisons.

§ 57. Capacité calorifique des cristaux. Déjà au début du XIX[e] siècle, on avait établi la règle empirique (*loi de Dulong et Petit*) suivant laquelle

> *la capacité calorifique atomique isobare C_p à la température ambiante et à des températures supérieures est la même pour les différents corps simples à l'état cristallin; sa valeur est d'environ 6,3 cal/degré·atome-gramme.*

Bien que de nombreux éléments satisfassent de façon approchée à cette règle et aient des capacités calorifiques qui vont de 6,1 à 6,8 cal, il existe de nombreuses exceptions parmi les éléments légers. Ainsi, la capacité calorifique atomique du bore est égale à 2,65, celle du béryllium à 3,93; celle du silicium à 4,78, celle du diamant à 1,46 cal/degré·atome-gramme.

La constance de la capacité calorifique isochore C_V est plus rigoureuse. Pour de nombreux éléments dont le numéro atomique est supérieur à 19, on a:

$$C_V = 3R = 5{,}9 \pm 0{,}09 \text{ cal/degré·atome-gramme} \qquad \text{(IV, 1)}$$

Les capacités calorifiques isochores des éléments légers, tout particulièrement des éléments non métalliques, s'écartent, elles aussi, très souvent de cette valeur.

La raison de ces écarts devient plus apparente si on compare les capacités calorifiques des diverses substances à différentes températures, comme on l'a fait fig. 50. La capacité calorifique de toutes les substances diminue intensément aux très basses températures et s'annule quand $T = 0$ °K. La capacité calorifique des éléments pour lesquels C_p est proche à la température ambiante de 6,3 diminue beaucoup aux basses températures. Pour les autres éléments la

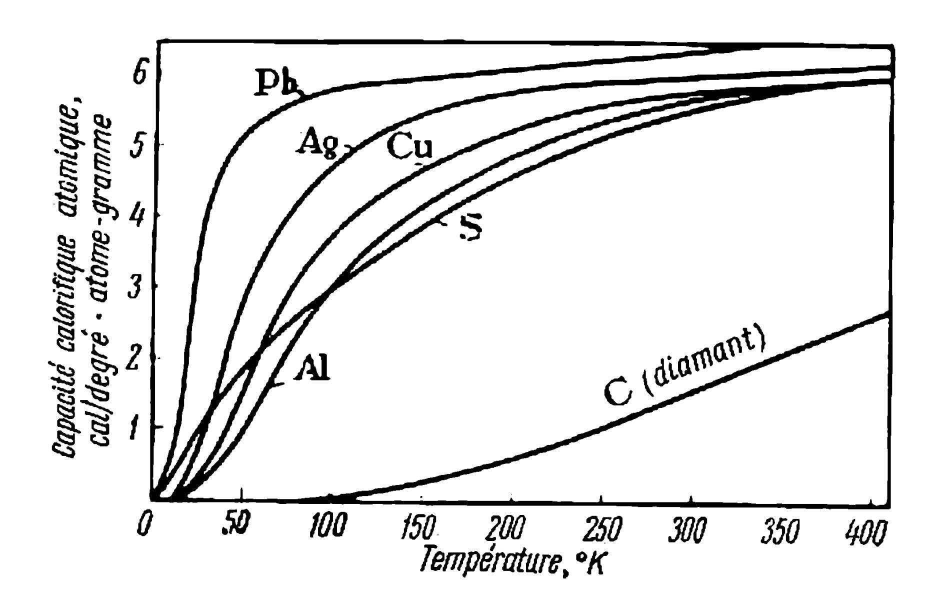


Fig. 50. Variation de la capacité calorifique de certaines substances cristallines en fonction de la température

diminution de la capacité calorifique se produit à des températures plus hautes; ainsi, la capacité calorifique du diamant n'atteint la valeur de 5,16 cal qu'à une température de 1 200 °C.

Il faut encore signaler une relation approchée utile dans les calculs préliminaires. Elle établit que

la capacité calorifique molaire des substances composées à l'état cristallin est égale à la somme des capacités calorifiques atomiques des éléments qui les constituent, c'est-à-dire qu'elle est une grandeur additive.

Si les molécules de la substance contiennent n atomes, l'égalité (IV, 1) permet d'exprimer cette règle par la formule

$$C_V = 5{,}9n \qquad \text{(IV, 2)}$$

Il est impossible de mesurer directement les capacités calorifiques des corps solides en maintenant constant leur volume. Aussi dans beaucoup de cas est-on obligé de déduire C_V de la valeur de C_p où, inversement, de calculer C_p à partir d'une valeur théorique de C_V. La différence $C_p - C_V$ n'est pas grande pour les corps solides; elle est en général inférieure à $0{,}5n$ cal/degré·mole, où n est le nombre d'atomes de la molécule donné par la formule chimique. On peut déterminer C_p par la formule

$$C_p = 6{,}2n \qquad \text{(IV, 3)}$$

Dans les calculs concernant des éléments dont la capacité calorifique est notablement différente de 6,2, il est préférable de recourir aux valeurs suivantes de C_p:

Elément	C	H	B	Si	O	F	P	S
C_p cal/degré·atome-gramme	1,8	2,3	2,7	3,8	4,0	5,0	5,4	5,4

Ainsi, pour $CaCO_3$, le calcul de C_p (cal/degré·mole) donne:

Ca	6,2
C	1,8
3O	12,0
$CaCO_3$	20,0

tandis que l'expérience fournit une valeur de C_p = 19,6 à 25 °C. Mais les écarts sont souvent plus considérables et peuvent atteindre de 10 à 12 %.

§ 58*. **L'état vitreux.** Les substances à l'état vitreux se distinguent des cristaux d'abord par leur isotropie (c'est-à-dire que leurs propriétés ne changent pas suivant la direction) et par leur aptitude à passer graduellement à l'état liquide. En comparaison de l'état cristallin, l'état vitreux est moins stable, il dispose toujours d'une certaine réserve supplémentaire d'énergie interne. Par conséquent, *seul le passage de l'état vitreux à l'état cristallin peut avoir lieu spontanément, tandis que l'inverse est impossible*, et ce passage est toujours accompagné d'un dégagement de chaleur, peu important il est vrai.

Il n'y a pas si longtemps, il était généralement admis de considérer les verres comme des systèmes à une disposition désordonnée des particules, comme des liquides surfondus dont la viscosité s'était accrue à tel point, par suite de l'abaissement de la température, qu'elle faisait obstacle à la cristallisation. L'analyse radiographique, l'étude des spectres et d'autres propriétés ont permis d'établir que ces conceptions n'étaient vraies que partiellement. La structure du verre n'est pas purement chaotique et les petits éléments de volume accusent souvent une disposition régulière (*ordre local*).

Les principes fondamentaux des conceptions modernes de structure interne des verres sont dues à A. Lébédev (1921). En étudiant les verres recuits et les verres trempés, il fut convaincu de la présence dans le verre à silicate de microcristaux. Les expériences ultérieures confirmèrent son idée et amenèrent à développer cette théorie. L'examen des diverses propriétés des verres révéla que la formation de tels microcristaux (on les appelle des *cristallites*) était vraiment caractéristique de l'état vitreux.

Les cristallites ne sont pas simplement des petits cristaux. A l'intérieur, elles ont un réseau cristallin relativement normal, correspondant en général à la structure de la substance considérée à l'état cristallin (tétraédrique pour SiO_2, par exemple, à l'état de verre de quartz comme à l'état de cristal de quartz), mais à mesure

qu'on se rapproche de la périphérie, leur structure cristalline est de plus en plus altérée, tandis que les couches intermédiaires entre les cristallites sont déjà de structure amorphe.

Suivant une autre théorie, les verres sont constitués des mêmes unités structurales que les cristaux correspondants, mais celles-ci n'y sont pas disposées aussi régulièrement. Les fig. 51 et 52 montrent schématiquement les structures du verre de quartz et du quartz

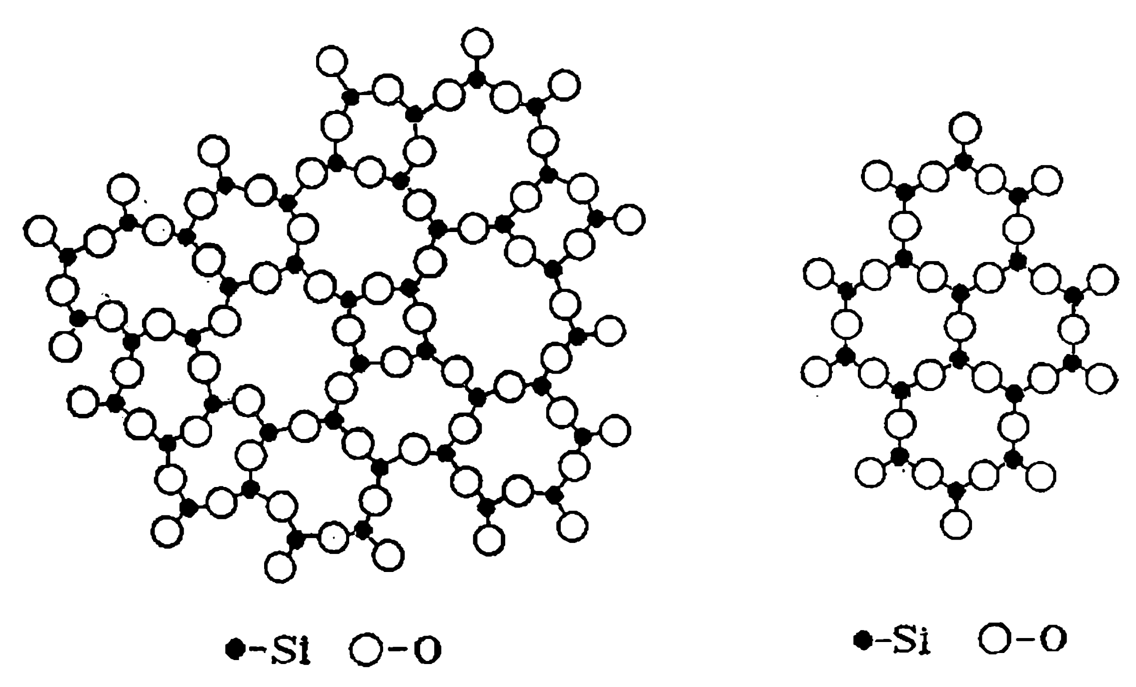


Fig. 51. Structure du verre de quartz

Fig. 52. Structure des cristaux de quartz

(évidemment, il convient de considérer non pas des réseaux plans mais des réseaux tridimensionnels). Les verres de B_2O_3 et de Al_2O_3 ont aussi des structures semblables.

Dans les verres *à silicate* les cations de métal se répartissent entre les tétraèdres SiO_4 (doués d'une charge négative correspondante) sans altérer la structure du squelette dans son ensemble.

§ 59. Les composés macromoléculaires. Les matières plastiques. On appelle *composés macromoléculaires* les composés dont les molécules sont constituées de plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers d'atomes. Leur masse moléculaire moyenne va de 40 000 à 300 000 et plus. Ces substances existent à l'état naturel (celluloses, amidon, etc.) ou sont créées artificiellement (caoutchouc synthétique).

Les molécules de la majorité de ces corps sont formées d'un grand nombre de molécules plus simples, identiques (pour une substance donnée) dont l'assemblage est assuré par des liaisons chimiques. Ainsi, dans le caoutchouc isoprénique, les molécules

d'isoprène

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2=C-CH=CH_2 \end{array}$$

s'assemblent en longues chaînes :

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & & | & \\ -CH_2- & C=CH-CH_2-CH_2- & & C=CH-CH_2-CH_2- & & C=CH-CH_2- & \end{array}$$

par suite d'une isomérisation et de la libération des liaisons des atomes extrêmes de carbone (fig. 53).

L'élasticité dont sont douées, dans certaines conditions, la majeure partie de ces substances est liée à la souplesse de ces chaînes.

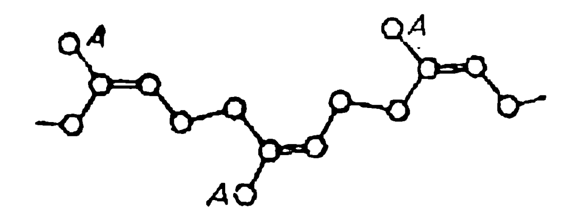


Fig. 53. Charpente carbonée de la chaîne du caoutchouc isoprénique : *A* — groupes méthyle

Les variations de la température et donc celles de l'intensité de l'agitation thermique (des différents maillons de la chaîne en particulier) peuvent avoir une grande influence sur les liaisons entre les chaînes. Quand une baisse de la température se produit, les liaisons entre les chaînes se renforcent, ce qui entraîne une diminution de la plasticité et une augmentation de la rigidité du corps ; quand la température s'élève, ce dernier peut atteindre un état de haute élasticité, semblable à celui du caoutchouc.

De nombreux composés de grande masse moléculaire sont formés principalement de molécules linéaires. Mais les structures d'autres substances sont tridimensionnelles, comme par exemple celles de certaines résines phénol-formaldéhyde.

L'étude des substances à molécules géantes par les rayons X a révélé que celles-ci sont disposées plus ou moins régulièrement. De telles formations ayant un caractère cristallin ne sont généralement le fait que de certains maillons des chaînes adjacentes. Quand la température s'élève, ces formations retournent à l'état amorphe.

De nos jours, on appelle *matières plastiques* des matériaux constitués principalement de composés macromoléculaires et doués

(dans certaines conditions) de plasticité, qualité qu'ils perdent partiellement ou complètement dans d'autres conditions. Cela permet de leur donner la forme d'objets divers lorsqu'ils sont suffisamment plastiques et de les utiliser en tant que corps solides élastiques.

En plus des composés macromoléculaires, d'autres substances entrent dans la composition des matières plastiques ; ce sont les diverses charges, les plastifiants, les colorants, etc. La nature de ces additifs a une grande influence sur les propriétés du matériau obtenu en définitive.

CHAPITRE V

LES LIQUIDES

§ 60. L'état liquide. La structure interne des liquides n'est connue que dans ses grandes lignes et, jusqu'à présent, il n'existe pas de théorie générale de l'état liquide. Aussi on ne sait pas encore prévoir et calculer les différentes propriétés des liquides, comme on peut le faire pour les gaz et les cristaux en s'appuyant sur les théories des états des substances gazeuses ou cristallines.

En effet, la structure interne des liquides est infiniment plus complexe que celle des gaz ou des cristaux. En comparaison des gaz, les liquides ont une densité beaucoup plus forte. Les distances intermoléculaires sont tellement petites dans les liquides que les propriétés de ceux-ci sont déterminées, en majeure partie, par le propre volume des molécules et par leur attraction mutuelle, tandis que pour les gaz, dans les conditions normales, l'influence de ces facteurs est insignifiante. Quand les distances entre les molécules sont faibles, il faut tenir compte de leurs formes géométriques et de leurs propriétés polaires. Les propriétés des liquides polaires ne dépendent pas seulement des interactions entre les molécules mais aussi des interactions entre les différentes parties de ces molécules.

Les premières tentatives de créer la théorie de l'état liquide étaient fondées sur l'analogie entre cet état et l'état gazeux. L'analyse du processus de liquéfaction du gaz et la découverte de la température critique conduisirent à admettre la possibilité d'un passage continu d'un état à l'autre.

On en conclut à la possibilité d'étendre aux liquides les lois fondamentales des gaz et, en particulier, l'équation d'état des gaz réels.

Van der Waals a essayé d'appliquer son équation (III, 28) aux liquides. Mais bien que cette équation exprime de façon satisfaisante certaines dépendances particulières des liquides, elle n'est plus applicable pour les liquides. De multiples tentatives de trouver de nouvelles formes d'équation d'état des liquides ont abouti à des échecs, car elles étaient fondées sur les analogies entre les liquides et les gaz et ne tenaient pas compte des interactions complexes entre les molécules des liquides.

Par la suite, l'étude de la structure polaire des molécules et de la vitesse de propagation des ultrasons, la mise en œuvre des méthodes de l'analyse radiographique, la détermination de la com-

pressibilité adiabatique des liquides, l'analyse des spectres de différentes natures ont fourni de nouvelles données sur la structure interne des liquides.

Quand les molécules du liquide sont polaires, il apparaît, en plus de leur attraction mutuelle, propre aussi aux molécules non polaires, une interaction entre les différentes parties des molécules, porteuses de charges électriques. Ceci aboutit à la non-équivalence des différentes dispositions mutuelles des molécules. Ainsi, la position correspondant à la répulsion des deux extrémités des molécules, par exemple (fig. 54, *a*), ne sera pas stable. Plus exactement, pour

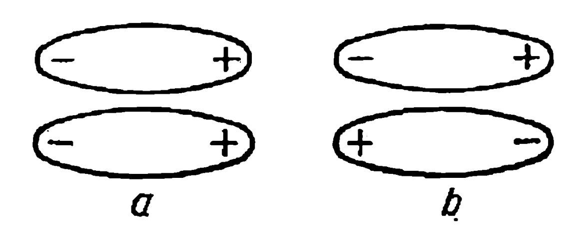


Fig. 54. Disposition relative des molécules polaires dans un liquide: *a* — position instable (répulsion) ; *b* — position stable (attraction)

une polarité notable des molécules, cette disposition ne pourra apparaître, par suite de la répulsion mutuelle des molécules en train de se rapprocher. Par contre, la position qui correspond au renforcement de l'attraction mutuelle des molécules (fig. 54, *b*) sera prépondérante et se conservera plus longtemps. Elle correspond à une plus forte cohérence des molécules, et sa formation s'accompagne du dégagement d'une certaine quantité d'énergie. Ces complexes de molécules polaires peuvent contenir non seulement deux mais un nombre plus grand de molécules.

Si l'attraction mutuelle des molécules est relativement faible, les complexes qui se forment, se décomposent de nouveau sous l'influence de l'agitation thermique des autres molécules. Mais aux cas où l'attraction mutuelle est forte, la décomposition des complexes peut ne pas avoir lieu et le liquide contient des complexes semblables, composés d'un nombre différent de molécules. L'augmentation de la température, tout en intensifiant l'agitation thermique, favorise encore plus la décomposition des complexes.

Le phénomène de formation de ces complexes est appelé *association*. L'eau, l'alcool, l'acétone, l'ammoniac liquéfié sont des *liquides associés*. Les *degrés d'association* peuvent être différents; les liquides fortement associés se distinguent nettement des liquides normaux par beaucoup de leurs propriétés. L'association provoque l'élévation de la température de vaporisation, la diminution de la volatilité du liquide et modifie encore d'autres propriétés.

Bien que le phénomène d'association ait été établi à la fin du siècle passé, les causes physiques en sont restées indéterminées jusqu'aux années 20 de notre siècle quand, grâce à l'étude de la structure polaire, l'une des causes de l'association fut découverte.

Par ailleurs, à des températures ordinaires, la seule interaction dipolaire n'est pas suffisante pour provoquer un aussi haut degré d'association que celui qui est observé, par exemple, entre les molécules d'eau, d'ammoniaque et d'autres liquides fortement associés. Dans ces cas, la cause fondamentale de l'association est l'apparition d'une liaison hydrogène (§ 25).

L'analyse radiologique a permis d'établir que les liquides jouissent à la température ambiante d'une *certaine régularité* de la disposition des particules. Le même phénomène était constaté à de hautes températures pour les verres et à la température ambiante pour l'eau, le benzène, le mercure et d'autres liquides (appartenant à différentes catégories de substances). D'autres observations confirment tel ou tel degré d'ordre dans la disposition des particules, surtout à des températures pas très éloignées de celle de leur solidification. Tout cela a conduit à constater récemment que dans des conditions similaires, la structure interne des liquides se rapproche plutôt de la structure des cristaux que de celle des gaz. Elle se distingue de la structure des cristaux principalement par ce que la régularité de la disposition concerne des éléments de volume beaucoup plus réduits que dans le cas des cristaux (on l'appelle *ordre à petite distance*).

§ 61. Densité des liquides. La densité d'un liquide, et de tout corps en général, est la masse de l'unité de volume de ce liquide à une température déterminée. On sait que la distance intermoléculaire moyenne dans les liquides est beaucoup plus petite que dans les gaz (pour les liquides usuels et dans des conditions ordinaires, elle est dix fois moindre). La densité des liquides est des centaines et des milliers de fois plus grande que celle des gaz et, partant, le volume molaire, plus petit; à ce point de vue, les liquides se distinguent peu de l'état cristallin. Les densités de quelques liquides sont indiquées au *Tableau 17*.

La densité des liquides diminue en général avec l'augmentation de la température.

Une exception bien connue à cette règle est le cas de l'eau aux températures inférieures à 4 °C (*Tableau 18*).

Le comportement anormal de l'eau aux températures indiquées s'explique de la façon suivante. Pour former la liaison hydrogène, les molécules d'eau dans les cristaux de glace s'orientent d'une façon définie et se disposent en un réseau qui est loin d'être l'assemblage compact (§ 52). Dans l'eau liquide, les molécules se déplacent plus librement et se disposent, en général, plus près l'une de l'autre que dans la glace. C'est pourquoi la densité de l'eau est plus

Tableau 17

Densité (g/ml) de quelques liquides à diverses températures (°C)

Substance	Densité		
	0°	20°	100°
C_2H_5OH	0,806 25	0,789 4	0,715 7
C_6H_6	0,900 06	0,879 0	0,792 7
H_2O	0,999 868	0,998 230	0,958 38
CCl_4	1,632 55	1,593 9	1,434 3
$SnCl_4$	2,278 75	2,226 2	2,018 6
Hg	13,595 5	13,546 1	13,351 6

Tableau 18

Densité (g/ml) de l'eau aux basses températures (°C)

Température	Densité	Température	Densité
4	1,000 000	—1	0,999 79 *
3	0,999 992	—2	0,999 70 *
2	0,999 968	—3	0,999 58 *
1	0,999 927	—4	0,999 45 *
0	0,999 868	—10	0,998 15 *

* Pour l'eau surfondue.

forte que celle de la glace à la même température. Ceci explique l'anomalie considérée. En effet, quand on abaisse la température de l'eau liquide, par exemple de la température ambiante jusqu'à 0 °C, il se produit un accroissement du nombre des cristallites ultramicroscopiques qui possèdent la même structure cristalline que la glace et, par conséquent, une densité plus faible. Ainsi, la variation de la densité de l'eau observée à ces températures se compose de deux effets opposés: l'habituelle *élévation de densité* pendant le refroidissement par suite de la réduction des distances intermoléculaires, et la *diminution de densité* due à l'augmentation du nombre de cristallites ultramicroscopiques dans l'eau, qui ont des densités moins fortes que l'eau elle-même. Sous la pression atmosphérique et à une température au-dessus de 4 °C, le premier effet domine, mais quand on approche de la température de cristallisation, la création des cristaux est plus intense et son influence devient prépondérante.

Autrefois, on était persuadé de la présence dans l'eau de particules associées d'une composition déterminée [surtout de dihydrol $(H_2O)_2$ et de trihydrol

$(H_2O)_3$]. De nos jours, l'idée d'une tendance des molécules d'eau à se disposer régulièrement a prévalu. Elle découle de l'étude radiologique de l'eau, effectuée en 1933, par Bernal et Fowler. Aux températures ordinaires (par exemple jusqu'à 200 °C), des structures semblables à la structure du quartz prédominent, mais aux températures au-dessous de 4 °C on voit se constituer des structures plus friables, semblables à celle de la glace (et de la tridymite, l'une des modifications de la silice stables aux températures élevées).

D. Mendéléev a trouvé une équation simple pour exprimer la dépendance des densités des liquides de la température:

$$d_t = d_0 (1 - kt)$$

où d_t est la densité à t °C;
d_0 la densité à 0 °C;
k le module de dilatation du liquide.

Les volumes molaires $V = \frac{M}{d}$ ne sont pas similaires pour des liquides différents dans les mêmes conditions, comme c'est le cas des gaz; la différence peut être considérable.

§ 62. Pression de vapeur saturée des liquides. Etudions un schéma simplifié du processus d'évaporation. Imaginons le liquide dans un récipient ouvert (fig. 55, *a*). Les molécules de liquide se trouvent

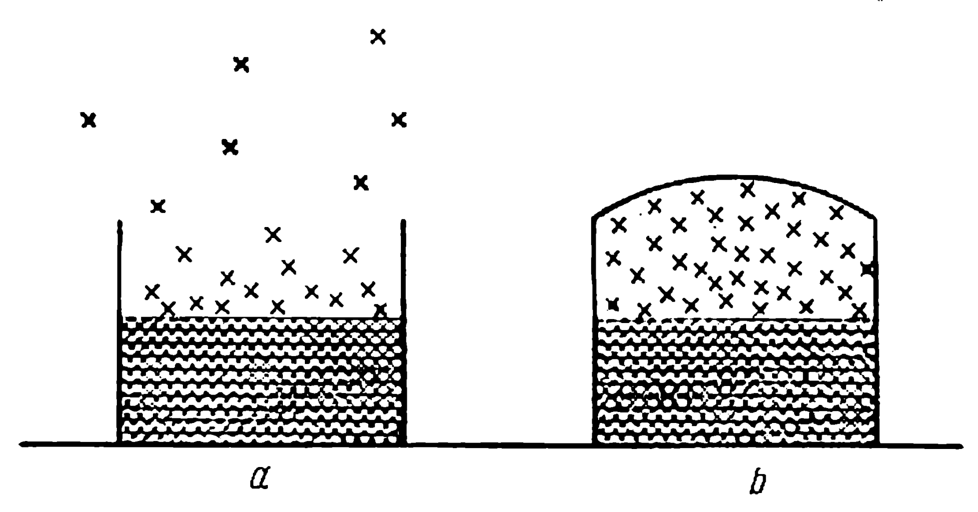


Fig. 55. Schéma de l'évaporation d'un liquide:
a — dans un récipient ouvert ; *b* — dans un récipient clos

en mouvement ininterrompu. On peut admettre, en première approximation, que chacune des molécules des couches internes se déplace d'une façon désordonnée dans tous les sens, puisqu'elle subit de tous les côtés des attractions à peu près similaires.

Par contre, les molécules qui se trouvent dans la couche superficielle du liquide sont plus attirées par les molécules de la couche intérieure que par celles de l'air (ne fût-ce qu'à cause de leur concentration beaucoup plus faible). Quand elles se dirigent du liquide

vers l'air, la vitesse des molécules va diminuant, puisque leur énergie cinétique est dépensée pour surmonter la force d'attraction des molécules des couches intérieures.

La quantité d'énergie nécessaire pour vaincre complètement les forces d'attraction, c'est-à-dire pour arracher une molécule du liquide, est, à la température ambiante, plusieurs fois plus grande (de 5 à 15 fois) que l'énergie cinétique moyenne des molécules. C'est pourquoi la majeure partie des molécules ne peut surmonter ces forces. Seules les molécules qui possèdent, à un instant donné, une énergie bien supérieure à la moyenne pour cette température (cf. § 34) peuvent sortir du liquide. Elles représentent toujours une partie minime du nombre total des molécules (s'il en était autrement, le liquide s'évaporerait pratiquement en un seul instant et la substance se trouverait, dans ces conditions, non pas à l'état liquide mais à l'état gazeux).

L'évaporation s'accompagne d'un refroidissement, puisque les molécules qui rejoignent l'air le font en perdant la grande partie de leur énergie cinétique, tandis que le liquide se refroidit en perdant les plus « chaudes » de ses molécules. Aussi est-il nécessaire de chauffer le système, si on veut le maintenir à la température initiale. Dans les conditions normales, la perte d'énergie qui se produit lors de l'évaporation est compensée progressivement par la chaleur du milieu ambiant. En définitive, quand le liquide se trouve dans un récipient ouvert, ce processus s'achève par l'évaporation complète du liquide.

Quand le liquide se trouve dans un récipient clos (fig. 55, *b*), les molécules évaporées ne peuvent plus s'échapper. Elles s'accumulent progressivement dans la couche gazeuse. Pour simplifier, imaginons le cas où l'air ou d'autres substances étrangères sont absents du récipient, c'est-à-dire le cas où l'évaporation se produit dans le vide. Les molécules de vapeur se déplacent dans un certain volume de vapeur, se heurtent aux parois du récipient ou à la surface du liquide. Dans ce dernier cas, elles peuvent être absorbées par le liquide; le processus inverse se produit: la vapeur *se condense*. Le nombre de molécules absorbées par le liquide dans un intervalle de temps donné, les autres conditions étant identiques, sera d'autant plus grand que le nombre des molécules par unité de volume de vapeur est grand. Pendant la période initiale d'évaporation, quand la concentration de la vapeur est faible, la condensation est insignifiante. Mais avec l'accroissement de la concentration de la vapeur, le nombre des molécules condensées augmente. Aussi la vitesse du processus de condensation grandit progressivement et devient enfin égale à la vitesse d'évaporation. Après quoi, les deux processus se déroulent à la même vitesse et un *équilibre* s'établit.

La vapeur en équilibre avec le liquide est dite *vapeur saturée*, tandis que le liquide en équilibre avec la vapeur est parfois appelé *liquide saturé*. Cet état d'équilibre correspond à une concentration de la vapeur bien définie pour la température donnée. La pression d'une vapeur en équilibre avec un liquide (ou un solide) s'appelle *pression de vapeur saturée*.

Il est facile de constater que cette valeur ne dépend ni de la quantité de liquide, ni de la quantité de vapeur, ni de la présence ou de la concentration de l'air ou des autres gaz, inertes par rapport à la vapeur donnée. Pour simplifier, nous avons supposé que l'évaporation se produisait dans le vide; nous n'aurions rien d'essentiel à changer dans nos conclusions si l'évaporation avait lieu dans l'air ou dans un autre gaz restant inerte vis-à-vis de la vapeur considérée *. Dans ce cas, la pression partielle de la vapeur à l'équilibre sera égale à la pression de vapeur saturée à la température considérée.

La pression de vapeur saturée est influencée, en plus de la température, par la forme (la courbure) de la surface du liquide et par la présence d'une charge électrique sur cette surface. Au § 141 nous étudierons l'influence de la courbure de la surface. Pour le moment, contentons-nous de considérer des surfaces planes et dépourvues de charge par rapport au milieu ambiant.

Dans ces conditions, la pression de vapeur saturée d'une substance donnée à une température constante est une grandeur invariable et caractéristique de la substance.

La pression de vapeur saturée est mesurée dans des unités quelconques de pression (mm Hg, atm, N/m^2, etc.).

Si la vapeur n'est pas en contact avec le liquide tout en ayant une pression correspondant à l'état d'équilibre pour la température considérée, cette vapeur est, elle aussi, saturée.

Revenons à l'étude de la relation entre la pression de vapeur saturée et la température. Le schéma du processus d'évaporation que nous avons déjà utilisé permet, malgré sa simplicité, de prévoir qualitativement la façon dont les variations de température influeront sur la pression de vapeur saturée. L'énergie cinétique des molécules augmente avec la température, et, par conséquent, la grande partie de ces dernières aura des énergies suffisantes pour passer à l'état de vapeur; de plus, par suite de la dilatation simultanée du liquide, l'attraction mutuelle des molécules va s'affaiblir et la chaleur de vaporisation diminuer. Ces deux phénomènes agissant dans le même sens, le nombre de molécules qui s'échappe du

* Ce n'est que dans le cas d'une évaporation dans le gaz sous une très forte pression que la nature et la concentration du gaz peuvent avoir une influence sur la valeur de la pression d'équilibre.

liquide par seconde doit augmenter beaucoup avec l'augmentation de la température et l'équilibre vapeur-liquide ne sera atteint que pour une plus grande concentration de la vapeur. L'expérience confirme ce raisonnement.

La pression de vapeur saturée croît toujours avec l'élévation de la température.

La fig. 56 représente les courbes qui expriment, pour quelques liquides, les variations de la pression de vapeur saturée en fonction

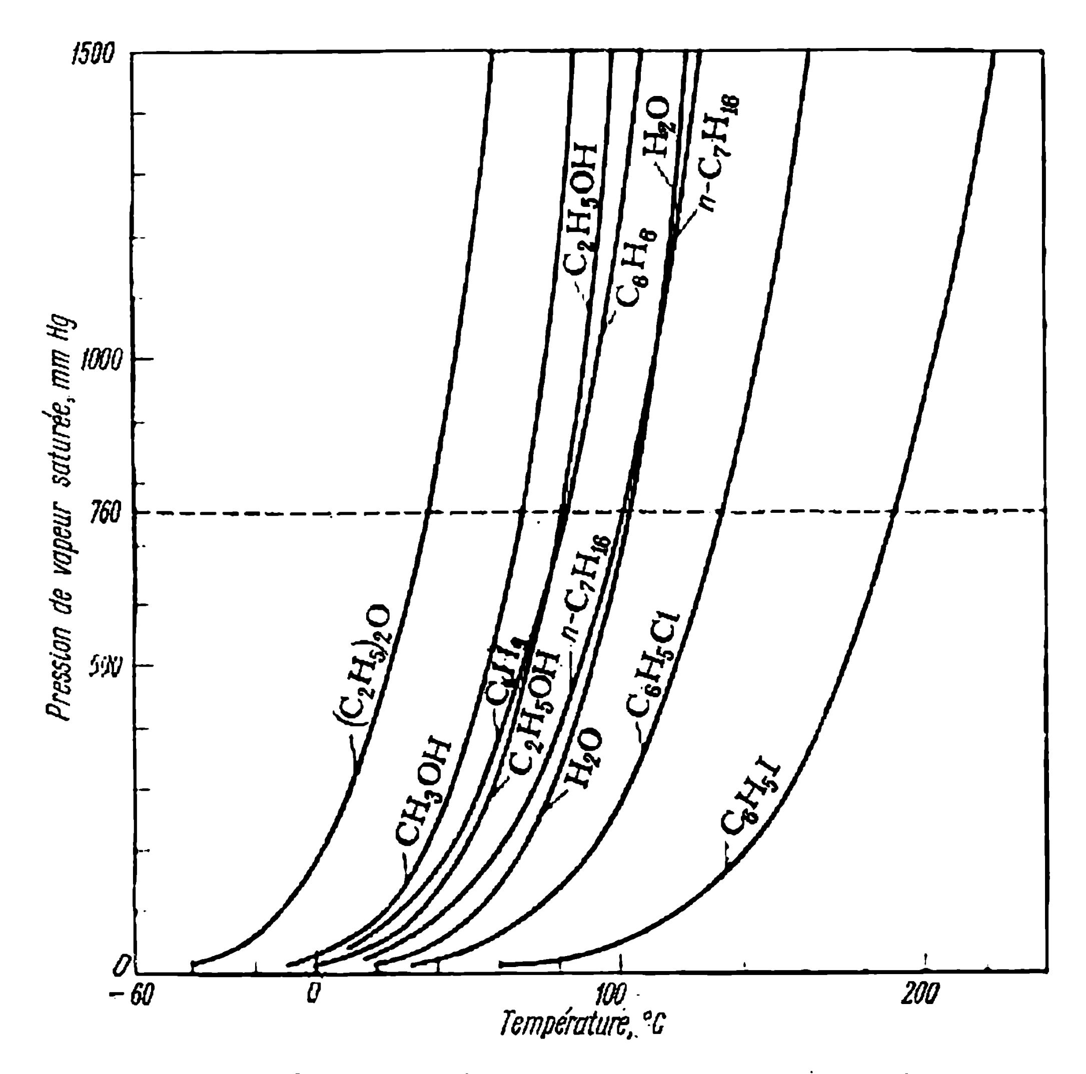


Fig. 56. Variation de la pression de vapeur saturée de quelques liquides en fonction de la température

de la température. En plus de la similitude générale de ces courbes, il faut remarquer qu'elles sont particulièrement semblables pour des substances appartenant à une même classe (celle des hydrocarbures par exemple).

Le passage d'une substance de l'état liquide à l'état gazeux s'appelle dans le cas général la *vaporisation*. On en distingue deux

types: celle qui a lieu à la surface libre du liquide (*évaporation*), et celle qui se produit non seulement à la surface du liquide mais aussi dans son sein, par création de bulles d'air dans tout le volume du liquide (*ébullition*). Tandis que l'évaporation se produit quelle que soit la température (avec une vitesse plus ou moins grande), l'ébullition ne commence qu'à la température où la pression de vapeur saturée est égale à la pression extérieure (ou la dépasse un peu).

Les courbes de la pression de la vapeur (cf. fig. 56) expriment non seulement la pression de vapeur saturée en fonction de la température mais aussi la dépendance entre la température d'ébullition et la pression extérieure. L'élévation de la pression entraîne toujours une augmentation de la température d'ébullition et sa baisse, une diminution. La *température d'ébullition normale* (point d'ébullition) est la température à laquelle la pression de vapeur saturée est de 760 mm Hg.

§ 63. Chaleur de vaporisation des liquides. *La quantité de chaleur absorbée par une substance lors de l'évaporation isothermique du liquide en équilibre avec la vapeur s'appelle chaleur d'évaporation (ou chaleur de vaporisation).* Selon la quantité de substance à laquelle on la rapporte, on distingue la chaleur molaire de vaporisation, c'est-à-dire la chaleur de vaporisation d'une mole, et la chaleur spécifique de vaporisation, ou chaleur de vaporisation d'un gramme de substance. Nous ne recourrons qu'aux chaleurs molaires de vaporisation, car leur usage simplifie l'expression des relations.

La chaleur de vaporisation ou plus exactement la *chaleur totale de vaporisation* a deux composantes: 1) l'énergie dépensée pour vaincre les forces d'attraction intermoléculaire du liquide (y compris l'association), que l'on appelle *chaleur interne de vaporisation*; 2) l'énergie dépensée pour surmonter la pression extérieure pendant la formation de la vapeur, qui s'appelle *chaleur externe* (ou *travail*) *de vaporisation* et est égale à $p\Delta v$. La chaleur externe est toujours beaucoup plus faible que la chaleur interne. Par suite, nous n'allons étudier que la chaleur totale de vaporisation en l'appelant tout court chaleur de vaporisation.

Si on analyse le processus de vaporisation, on voit que les molécules des liquides à une chaleur de vaporisation plus élevée ont à surmonter, en s'évaporant, une barrière énergétique plus haute. Par conséquent, la vaporisation de ces liquides est plus malaisée et la pression de vapeur saturée plus basse, donc un point d'ébullition plus élevé. En plus de la chaleur de vaporisation, le processus de vaporisation est encore conditionné par d'autres facteurs.

Quand on compare les chaleurs de vaporisation des différents liquides, les relations les plus simples apparaissent pour des tem-

pératures correspondantes. La *règle de Trouton*, facilement applicable et d'une grande simplicité, en est un exemple:

la chaleur molaire de vaporisation $L_{éb}$ *d'un liquide à la température d'ébullition et sous la pression atmosphérique est directement proportionnelle à sa température d'ébullition* $T_{éb}$ *exprimée en échelle Kelvin*:

$$L_{éb} = K_{éb} \cdot T_{éb} \quad \text{ou} \quad \frac{L_{éb}}{T_{éb}} = K_{éb} \qquad (V, 1)$$

Le coefficient de proportionnalité $K_{éb}$, appelé *coefficient de Trouton*, est égal à 21 ou 22 pour la plupart des liquides normaux (non associés).

Des études plus précises montrent que même pour les liquides normaux, ce coefficient n'est pas absolument constant; il dépend du point d'ébullition du liquide (*Tableau 19*).

Tableau 19

Chaleurs de vaporisation $L_{éb}$ (kcal/mole) et températures normales d'ébullition $T_{éb}$ (°K) de certains liquides

Substance	$L_{éb}$	$T_{éb}$	$K_{éb}=\frac{L_{éb}}{T_{éb}}$	
			d'après (V, 1)	d'après (V, 2)
He	20	4,3	4,7	11,7
H_2	218	20	10,9	14,7
N_2	1 336	77	17,4	17,4
O_2	1 629	90	18,1	17,7
$(C_2H_5)_2O$	6 580	308	21,4	20,1
HNO_3	7 250	359	20,2	20,4
C_2H_6	7 353	353	20,9	20,3
Hg	14 200	630	22,5	21,6
Liquides fortement associés				
NH_3	5 460	240	22,8	19,6
C_2H_5OH	9 580	352	27,2	20,4
H_2O	9 716	373	26,0	20,5

Dans des limites de températures assez larges, cette dépendance est particulièrement bien exprimée par l'équation suivante, pro-

posée par V. Kistiakovsky:

$$\frac{L_{\text{éb}}}{RT_{\text{éb}}} = \ln 82{,}07 T_{\text{éb}} \qquad (V,\ 2)$$

où L et RT doivent être exprimés dans les mêmes unités.

Pour les liquides associés $K_{\text{éb}}$ a toujours une valeur plus grande que celle qui est déterminée par la règle de Trouton ou par l'équation (V, 2), car pour décomposer les complexes moléculaires de ces liquides, il faut dépenser une quantité d'énergie supplémentaire.

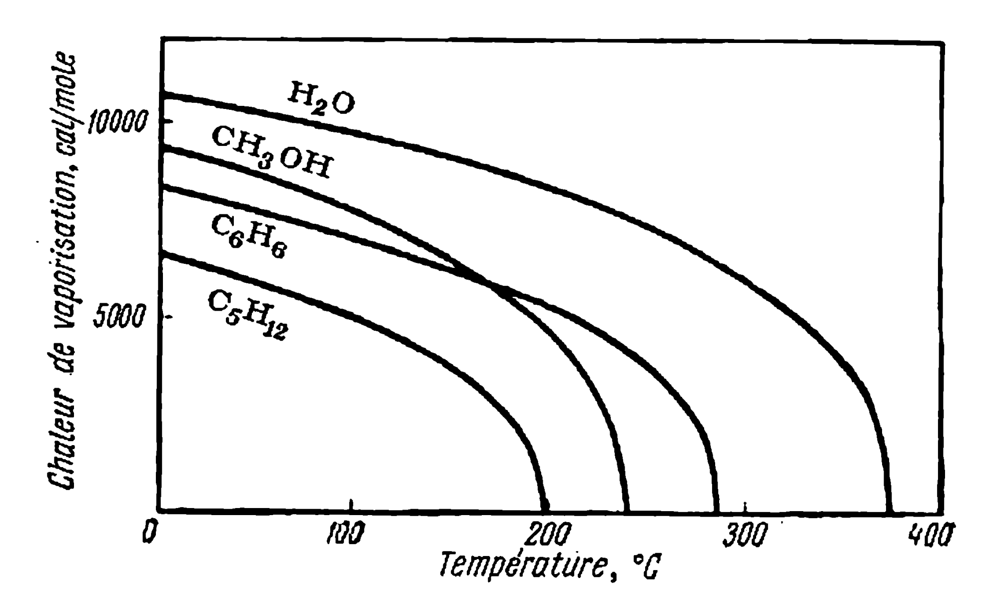


Fig. 57. Variation de la chaleur de vaporisation de quelques liquides en fonction de la température

La chaleur de vaporisation d'un liquide donné dépend de la température. Avec l'accroissement de la température, elle décroît, puisque la différence entre l'état du liquide et celui de la vapeur en équilibre avec le liquide diminue à mesure qu'on se rapproche du point critique. La forme générale de cette variation apparaît fig. 57. Dans le domaine des basses pressions de la vapeur, la valeur de la chaleur de vaporisation diminue assez lentement avec la température; quand la pression devient plus forte, elle décroît de plus en plus vite pour s'annuler à la température critique.

§ 64*. Viscosité des liquides. En simplifiant, on peut définir la viscosité des liquides comme la *résistance qu'oppose un liquide au déplacement d'une de ses couches par rapport à l'autre.*

Autrement dit, la viscosité du liquide caractérise un frottement interne qui apparaît lors du déplacement d'une de ses couches par rapport à une autre. C'est pourquoi on l'appelle souvent *frottement interne.*

Quantitativement la viscosité se mesure par la force (par unité de surface de contact des deux couches) qui est nécessaire pour assurer une certaine vitesse de déplacement d'une couche par rapport à une autre (cf. cours de physique). La viscosité s'exprime en poises (1 poise = 1 g/cm·s), en centipoises ou en micropoises. En 1913, le savant russe A. Batchinsky a établi une relation simple entre la viscosité η et le volume spécifique v du liquide:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \qquad \text{(V, 3)}$$

où c et ω sont des constantes caractéristiques, indépendantes de la température et de la pression. La constante ω qui exprime un certain volume a une signification voisine de celle de la constante b dans l'équation de Van der Waals (III, 28). Ainsi $v - \omega$ caractérise le « volume libre » du liquide. La viscosité est inversement proportionnelle à ce volume. Plus précisément, quand la température et la pression varient, le « volume libre » du liquide varie lui aussi, ce qui modifie sa viscosité. Ainsi, le volume du liquide et, par conséquent, $v - \omega$ s'accroissent avec l'élévation de la température. Il en résulte, d'après (V, 3), une diminution de la viscosité. Cette diminution est due à ce que l'élévation de la température provoque une augmentation de la distance intermoléculaire moyenne et un affaiblissement de l'attraction mutuelle des molécules. (Dans les liquides associés, ce phénomène s'accompagne, d'autre part, d'une baisse du degré d'association.) La diminution de la viscosité avec l'accroissement de la température est illustrée par le *Tableau 20*.

Tableau 20

Viscosité (centipoises) de quelques liquides à diverses températures (°C)

Liquide	Viscosité		
	0°	20°	50°
H_2O	1,789	1,005	0,550
$(CH_5)_2CO$	0,395	0,322	0,246
C_6H_6	0,91	0,65	0,436
C_2H_5OH	1,78	1,19	0,701
H_2SO_4	—	27	10,5
$C_3H_8O_3$ (glycérol)	12 100	1 499	—

Ecrivons l'équation (V, 3) sous la forme:

$$\frac{1}{\eta}=\frac{v-\omega}{c}=\frac{1}{c}v-\frac{\omega}{c} \qquad (V,\ 4)$$

Elle montre que la grandeur $\frac{1}{\eta}$, inverse de la viscosité et appelée *fluidité*, est une fonction linéaire du volume. Ainsi, quand on porte en axes de coordonnées la fluidité et le volume, la courbe représentative de cette fonction est une droite. Bien sûr, pour différents liquides on aura des droites différentes et différentes valeurs de c et de ω.

L'équation (V, 4) s'accorde bien avec l'expérience dans le domaine des pressions peu élevées. Cette équation prévoit que la fluidité augmente avec l'élévation de la température.

L'étude de la viscosité des liquides a une grande importance pour la solution de nombreux problèmes industriels. Ainsi, la quantité d'énergie nécessaire pour mélanger un liquide ou pour le transporter dans un conduit dépend directement de sa viscosité.

CHAPITRE VI

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 65. Objet de la thermodynamique chimique. La thermodynamique est la science qui étudie :

1) les transformations de l'énergie d'une forme en une autre et les échanges énergétiques entre les diverses parties d'un système ;

2) les effets énergétiques qui accompagnent les divers processus physiques ou chimiques, ainsi que leur dépendance des conditions du déroulement de ceux-ci ;

3) la possibilité, le sens et les limites du déroulement spontané des processus (c'est-à-dire sans intervention extérieure). La thermodynamique est fondée sur deux lois essentielles, appelées aussi *premier* et *second principe de la thermodynamique*.

La thermodynamique ne devient une science indépendante qu'au milieu du XIXe siècle, bien que certaines lois qui y jouent un rôle fondamental, comme la loi de Hess et le principe de Carnot, aient été connues bien avant.

Dans sa première phase de développement, la thermodynamique n'étudiait que les rapports entre la chaleur et le travail mécanique, problème apparu à la suite de la diffusion de plus en plus large de la machine à vapeur. Les autres formes d'énergie n'étaient examinées que de façon très accessoire.

Par la suite, avec la découverte et l'étude de l'énergie électrique, rayonnante, chimique, etc., de nouveaux chapitres sont venus s'inscrire dans la thermodynamique. Le domaine des applications pratiques des méthodes de recherches thermodynamiques s'élargissait lui aussi très rapidement. On recourt aux lois thermodynamiques pour étudier non seulement la machine à vapeur et la transformation de l'énergie mécanique en chaleur mais aussi les machines électriques, les machines frigorifiques, les compresseurs, les moteurs à combustion interne et les moteurs à réaction. Les processus galvaniques, électrolytiques, les différentes réactions chimiques, les phénomènes atmosphériques, certains processus ayant lieu dans les organismes végétaux et animaux, et beaucoup d'autres encore sont étudiés non seulement en fonction de leur équilibre énergétique mais aussi en fonction de leur possibilité, de leur sens et des limites de leur déroulement spontané dans des conditions données. Ces processus sont étudiés aussi en vue de l'établissement de leurs conditions d'équilibre, de la détermination de leur rendement maximal

suivant les conditions extérieures et du travail minimal qu'il faut effectuer pour réaliser le processus considéré dans des conditions données.

Ce développement des différentes branches de la thermodynamique appliquée a abouti à la création de diverses disciplines indépendantes; la thermodynamique chimique est l'une d'elles.

L'objet de la thermodynamique chimique est l'étude thermodynamique des phénomènes liés à la chimie et, en particulier, à la chimie physique.

La thermodynamique chimique étudie les différentes propriétés thermodynamiques des substances aussi bien en fonction de leur composition chimique et de leur structure qu'en fonction des conditions d'existence d'une substance donnée (en particulier, la température et la pression). Elle étudie de même les influences des processus chimiques ou physiques sur ces propriétés.

§ 66. Grandeurs et concepts fondamentaux. Il est nécessaire de déterminer avec une grande précision les concepts, les termes et les grandeurs utilisés en thermodynamique, puisque leur utilisation inadéquate peut conduire à des conclusions erronées.

Un *système* est un corps ou un groupe de corps en interaction qu'on sépare par la pensée du milieu ambiant. Un système qui n'a pas de surface de séparation entre ses différentes parties se distinguant par leurs propriétés est dit *homogène*. Il est dit *hétérogène* s'il possède de telles surfaces.

Le terme de *phase* désigne l'ensemble de toutes les parties homogènes du système, identiques par leur composition et par leurs propriétés physiques et chimiques (indépendantes de la quantité de substance) et séparées du reste du système par une certaine surface (*surface de séparation*). Ainsi, dans un système composé d'eau liquide et de glace, il existe deux phases, l'eau liquide et la glace (indépendamment du fait que cette dernière soit en un ou en plusieurs morceaux). Les phases composées d'une seule substance chimique s'appellent *phases simples* (ou *phases pures*). Les phases qui contiennent deux ou plusieurs substances s'appellent *phases mixtes*. Chaque système homogène est une phase, tandis que les systèmes hétérogènes en contiennent au moins deux.

Un système isolé est un système qu'on suppose incapable d'échanger des substances ou de l'énergie avec le milieu ambiant et dont le volume reste constant. Cette dernière condition est justifiée par le fait qu'une variation de volume est toujours liée à un échange d'énergie (sauf si $p = 0$).

Les fonctions thermodynamiques dont les valeurs dépendent seulement de l'état du système, s'appellent *fonctions d'état. Leurs variations dans un processus quelconque ne sont fonction que de l'état*

initial et de l'état final du système, c'est-à-dire qu'elles sont indépendantes des étapes intermédiaires. Nous avons pour elles $\Delta x = x_2 - x_1$, où x_1 est la valeur du paramètre donné au début du processus et x_2 sa valeur à la fin. Par exemple, la variation de l'énergie interne ΔU d'un système qui passe d'un état 1 à un état 2 est toujours déterminée par l'égalité :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

En particulier, la variation de la fonction d'état ne dépend pas du fait que ce passage soit réversible ou irréversible.

Un processus pendant lequel un système thermodynamique revient à son état initial, après avoir subi telles ou telles modifications, s'appelle *processus cyclique* ou *cycle.* Il est évident qu'*au bout d'un cycle la variation d'une quelconque fonction d'état est égale à zéro.*

Toutes les grandeurs thermodynamiques ne sont pas des fonctions d'état. Comme nous allons le voir plus loin (§ 68), la quantité de chaleur Q dégagée ou absorbée par un système et la quantité de travail A fournie par ce système dépendent non seulement de l'état initial et de l'état final du système, mais aussi de la façon dont le système passe d'un état à l'autre. Nous désignerons respectivement δQ et δA les quantités infiniment petites de chaleur et de travail (il ne faut pas utiliser dans ce cas le signe de différentiation d).

Les processus qui se déroulent à température constante sont dits *isothermiques* ou *isothermes*, ceux qui se déroulent à pression constante sont dits *isobares* et ceux qui laissent le volume invariable s'appellent *isochores.* Les processus *adiabatiques* sont ceux pendant lesquels un système n'absorbe ni ne dégage de chaleur, bien qu'il puisse échanger un travail mécanique avec le milieu extérieur.

Un *processus thermodynamique réversible* est un processus tel que le système puisse retourner à son état initial sans que le milieu extérieur subisse quelque modification que ce soit. Dans le cas contraire, le processus est dit *irréversible.* Il faut souligner que cette réversibilité ou cette irréversibilité du processus, au sens thermodynamique, ne coïncide pas avec la notion de réversibilité ou d'irréversibilité d'une réaction chimique où le terme réversible désigne souvent n'importe quelle réaction qui se produit dans un sens comme dans l'autre, même si, dans ce cas, le retour à l'état initial est accompagné d'une modification du milieu ambiant.

On sait que l'énergie peut exister sous *différentes formes*, et que toutes ces formes ne sont que des aspects différents du mouvement de la matière.

L'une des grandeurs les plus importantes de la thermodynamique chimique est l'*énergie interne U* du système considéré. Cette grandeur est un paramètre d'état. Au sens thermodynamique, sa valeur est

rigoureusement déterminée par le premier principe (cf. § 68). Au sens physique, ce terme désigne la grandeur qui caractérise la réserve d'énergie globale du système, y compris l'énergie de translation et de rotation des molécules, l'énergie de vibration intramoléculaire des atomes et des groupes d'atomes composant les molécules, l'énergie cinétique des électrons dans les atomes, l'énergie contenue dans les noyaux atomiques, etc. On ne tient compte ni de l'énergie cinétique du corps en entier ni de l'énergie potentielle qui peut résulter de sa position. Actuellement, il n'est pas possible de déterminer la valeur absolue de l'énergie interne d'un système quelconque mais, la plupart du temps, on peut mesurer la variation d'énergie ΔU qui se produit dans un processus quelconque, ce qui est suffisant pour appliquer avec succès cette notion en thermodynamique. *La valeur de ΔU est considérée comme positive quand l'énergie interne augmente dans le processus étudié.*

L'énergie interne dépend évidemment de la nature et de la quantité de la substance considérée mais aussi des conditions de son existence. Dans des conditions identiques, la valeur de l'énergie interne d'une substance donnée est proportionnelle à sa masse.

Une autre fonction thermodynamique largement utilisée est l'*enthalpie H*. Elle est déterminée par une relation simple:

$$\boxed{H = U + pv} \qquad \text{(VI, 1)}$$

où p est la pression;
v le volume du système considéré.

L'enthalpie s'appelle aussi *chaleur interne*, ce qui peut donner à penser qu'elle caractérise la quantité de chaleur contenue dans un corps. La définition (VI, 1) montre que, tout comme l'énergie interne, l'enthalpie est une fonction d'état.

Pour étudier les processus se déroulant à volume constant, il est plus commode de se servir des variations de l'énergie interne; l'enthalpie est très précieuse lors de processus isobares.

Cependant, la différence entre ces notions est grande surtout pour les systèmes qui contiennent des substances à l'état gazeux, puisque pour les gaz sous une faible pression, pV est proche de RT, c'est-à-dire qu'il est du même ordre que l'énergie cinétique de translation des molécules (§ 33). Pour les états condensés, la différence entre U et H n'est pas grande et, pour les substances cristallines, dans les conditions normales, elle ne dépasse pas 5% en général (on trouvera au § 73 une comparaison plus détaillée des valeurs de U et de H).

L'énergie peut se transmettre d'une partie du système à une autre sous forme de chaleur ou sous forme de travail.

Comme on l'a déjà dit, la chaleur n'est pas une fonction d'état. La quantité de chaleur dégagée ou absorbée quand le système considéré passe de l'état 1 à l'état 2 dépend de la façon dont ce passage s'est effectué. Par exemple, la dilatation isothermique du gaz parfait ne s'accompagne pas d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, si le processus se déroule sans que le gaz accomplisse le travail. Dans le cas contraire, le processus s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Les processus où la chaleur se dégage s'appellent *exothermiques* et ceux où la chaleur est absorbée sont dits *endothermiques*. La quantité de chaleur peut être exprimée dans n'importe quelles unités d'énergie et se rapporter à une quelconque quantité de substance.

La chaleur dégagée par un système et celle qu'il absorbe reçoivent toujours des signes opposés. En thermodynamique, on convient que l'énergie absorbée q est positive et que l'énergie dégagée est négative.

Avec cette convention *, on appelle *effet thermique d'un processus* la somme de la chaleur absorbée et du travail total fourni par le milieu ambiant au système considéré, à l'exclusion du travail de la pression extérieure. Bien sûr, toutes ces grandeurs doivent être mesurées dans les mêmes unités.

Dans cet ouvrage, nous n'étudierons que les effets thermiques des processus se déroulant à température constante et dont le volume ou la pression reste invariable.

On peut montrer que pour les processus isochores et isothermiques, l'effet thermique est égal à la variation de l'énergie interne du système

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

et que pour les processus isobares et isothermiques, il est égal à la variation de l'enthalpie

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Nous étudierons plus spécialement les processus isobares et isothermiques.

Les relations précédentes signifient qu'*à température constante, l'effet thermique des processus isochores et des processus isobares ne dépend pas des étapes intermédiaires et qu'il est déterminé d'une façon univoque par la donnée de l'état initial et de l'état final du système.*

Souvent, on appelle *chaleur de réaction* l'effet thermique d'un processus. (Par exemple, chaleur de formation, chaleur de combustion, chaleur de vaporisation.)

* En chimie et en thermodynamique chimique, on utilise souvent un système de signes opposé qui est dit *thermochimique*. C'est la chaleur dégagée qui y est positive. On attribue également le signe opposé à l'effet thermique. Il est donc indispensable de déterminer, dans chaque cas, le système utilisé.

On appelle chaleurs de fusion, de vaporisation, de sublimation, de transformation polymorphe les chaleurs respectivement absorbées lors des processus réversibles et isothermiques de fusion, de vaporisation, de sublimation, de transformation polymorphe, ainsi que lors de la dissolution, etc. (autrefois, on les appelait souvent *chaleurs latentes*).

Toutes les grandeurs énergétiques (énergie interne, enthalpie, effets thermiques, chaleurs de formation, de fusion, de vaporisation, etc.) peuvent être mesurées dans des unités énergétiques quelconques. Dans la plupart des cas, on les exprime en calories (§ 35) et on les rapporte à une mole de substance (*grandeurs molaires*) ou à un atome-gramme d'un élément (*grandeurs atomiques*), ou encore à la quantité d'une substance nécessaire dans une réaction.

Les valeurs absolues de plusieurs fonctions thermodynamiques (énergie interne, enthalpie, etc.) d'une substance donnée ne sont pas connues à l'heure actuelle, mais leurs variations lors du passage d'un état à l'autre peuvent être souvent déterminées. Ceci permet de caractériser les valeurs de la fonction considérée dans l'état qui nous intéresse, par comparaison des valeurs qu'elle prend dans un autre état. En comparant les différentes valeurs d'une fonction pour les divers états d'une substance donnée, on établit l'écart de ces valeurs à la valeur correspondant à un état déterminé (*état standard*). Ainsi, on compare les propriétés des composants des solutions de différentes concentrations à celles de ces mêmes composants à l'état pur et à la même température, les propriétés des gaz réels à celles qu'ils ont quand ils sont assimilables au gaz parfait à la même température et à la même pression (par exemple, $p = 1$ atm).

Le *travail* est l'une des formes de l'énergie échangée entre le système qui fournit le travail et celui qui le reçoit. De plus, l'énergie interne du système qui effectue le travail diminue, tandis que celle du système qui le reçoit augmente (s'il n'y a pas une dépense simultanée de chaleur). Nous exprimerons le travail en calories ou en kilocalories; nous le considérerons *positif* s'il est fourni par le système considéré à un autre système ou au milieu extérieur.

Un travail, quelle que soit sa forme, est déterminé par deux paramètres: le *facteur d'intensité* et le *facteur de capacité* (ou *facteur d'extension* ou *d'amplitude*). Si le *facteur d'intensité reste constant dans un processus donné, le travail est égal au produit du facteur d'intensité par la variation du facteur de capacité*. Ainsi, le travail mécanique usuel est égal, dans ce cas, au produit de la force appliquée par la distance; le travail effectué contre des forces électriques est égal au produit de la différence de potentiel par la quantité d'électricité; le travail effectué contre la pesanteur terrestre est égal au produit de la force mg (où m est la masse du corps et g l'accélération de la pesanteur) par la hauteur à laquelle le corps est élevé;

le travail de détente contre la pression extérieure est égal au produit de la pression p par la variation du volume Δv. Dans ces exemples, les facteurs d'intensité sont: la force appliquée, la différence de potentiel, la force de pesanteur, la pression, et les variations des facteurs de capacité: la distance, la quantité d'électricité, la hauteur, la variation du volume.

Au sens thermodynamique, le travail effectué par un système est toujours lié à une action contre les forces extérieures. De toutes les formes de travail, l'une des plus importantes en thermodynamique est le travail fourni à vaincre la pression extérieure. Aussi est-ce lui que nous considérerons pour étudier la relation qui existe entre le travail, le facteur d'intensité et celui de capacité dans le cas général, quand le facteur d'intensité *ne reste pas* constant au cours du processus.

§ 67. Le travail de détente des gaz parfaits. La dilatation d'un gaz peut fournir telle ou telle quantité de travail. En fonction des conditions et du déroulement du processus et pour une variation de volume donnée (de v_1 à v_2 par exemple), cette quantité est comprise entre zéro et une certaine valeur finie. Quand le gaz se dilate dans le vide, il ne rencontre aucune résistance et ne produit aucun travail ($A = 0$). Plus la résistance que le gaz doit surmonter est grande, plus le travail de détente est important.

> *Le travail d'un gaz est maximal si, pendant toute la durée du processus, la pression extérieure est inférieure à la pression du gaz, s'en distinguant par une quantité infiniment petite, c'est-à-dire si le processus est réversible.*

Par la suite, nous désignerons par A_m cette quantité maximale de travail et nous l'appellerons *travail maximal.*

Analysons la détente réversible d'un gaz dans un cylindre de section constante s. Désignons par p la pression extérieure que doit vaincre notre système et par dh un déplacement infiniment petit de la paroi mobile (le piston). Nous supposons que le piston glisse sans frottement. La force qui déplace le piston étant égale à ps, on exprime le travail accompli par le produit de cette force par le déplacement, donc:

$$\delta A_m = psdh$$

ou, puisque sdh est égal à la variation du volume dv,

$$\delta A_m = pdv \qquad \text{(VI, 2)}$$

et quand le volume passe de v_1 à v_2,

$$A_m = \int_{v_1}^{v_2} pdv \qquad \text{(VI, 3)}$$

Pendant la *détente* du gaz, c'est-à-dire lorsque $v_2 > v_1$, le travail est dépensé à vaincre la pression extérieure. Les équations (VI, 2) et (VI, 3) déterminent le *travail maximal* que le gaz peut produire quand son volume passe de v_1 à v_2. Pendant le processus inverse, la compression du gaz, il faut fournir un travail de l'extérieur. La quantité *minimale* de travail nécessaire pour cette compression est égale à la quantité définie par les équations (VI, 2) et (VI, 3), mais affectée évidemment du signe contraire, puisque $v_2 < v_1$.

Pour résoudre l'équation (VI, 3), il faut connaître la relation entre la pression et le volume. Limitons l'application de cette

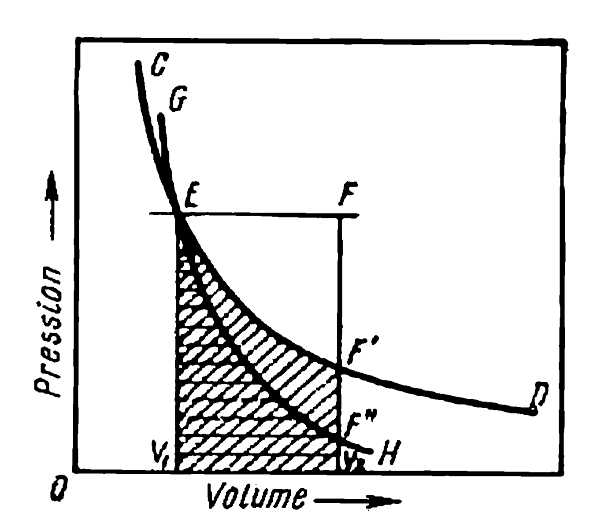


Fig. 58. Travail de détente d'un gaz parfait

équation aux gaz parfaits et étudions les quatre cas les plus importants, qui correspondent aux processus isobares, isothermiques, adiabatiques et isochores.

Le processus *isobare* répond à une pression constante. L'intégration de l'équation (VI, 3) aboutit, dans ce cas, à l'expression

$$A_m = p(v_2 - v_1) \qquad \text{(VI, 4)}$$

c'est-à-dire que le *travail de détente isobare du gaz est égal au produit de la pression par l'accroissement du volume*. Sur le graphique (fig. 58), qui exprime la relation entre la pression et le volume (diagramme *v-p*), ce travail est représenté par l'aire du rectangle V_1EFV_2. Si on considère la détente d'une mole de gaz et si on remplace pV_1 par RT_1, et pV_2 par RT_2 dans l'équation (VI, 4) (on sait que $pV = RT$), on obtient:

$$A_m = R(T_2 - T_1) \qquad \text{(VI, 5)}$$

Le processus *isothermique* correspond à une température constante. En considérant la détente d'une mole de gaz et en rempla-

çant p par $\frac{RT}{V}$ dans l'équation (VI, 3), on a:

$$A_m = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

Par une intégration facile, nous obtenons:

$$A_m = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(VI, 6)}$$

Le processus isothermique est représenté graphiquement (cf. fig. 58) par la courbe CD et le travail considéré par l'aire $V_1EF'V_2$.

Sachant qu'à température constante la pression est inversement proportionnelle au volume $\left(\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}\right)$, on peut écrire l'équation obtenue sous la forme:

$$A_m = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{(VI, 7)}$$

La détente *adiabatique* d'un gaz a lieu quand la pression et la température varient simultanément. Elle correspond à la condition $q = 0$. Puisque le gaz ne reçoit pas de chaleur du dehors, le travail de détente s'effectue aux dépens de l'énergie interne et le gaz se refroidit. L'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température. Donc ΔU est égal au produit de la capacité calorifique du gaz C_V par la variation de température. Il en résulte que la diminution de la température pendant la détente adiabatique du gaz est liée au travail fourni par le gaz par la relation:

$$A_m = C_V (T_1 - T_2) \qquad \text{(VI, 8)}$$

où C_V est la capacité calorifique du gaz.

Le processus adiabatique (fig. 58) est graphiquement représenté par la courbe GH et le travail considéré par l'aire $V_1EF''V_2$.

Les processus *isochores* correspondent à la condition de constance du volume. L'équation (VI, 8) devient dans ce cas $A = 0$.

§ 68. Le premier principe de la thermodynamique. Le *premier principe* de la thermodynamique est directement lié à la loi de la conservation de l'énergie, qui établit l'équivalence des différentes formes d'énergie. Le premier principe définit un rapport entre la quantité de chaleur reçue ou dégagée lors d'un processus, la quantité de travail fournie ou reçue, et la variation de l'énergie interne du système.

Les conséquences qui en découlent sont très importantes pour la chimie physique et pour la solution de différents problèmes industriels. Les calculs des équilibres énergétiques et, en particu-

lier, thermiques, les calculs des effets thermiques de divers processus peuvent être réalisés à l'aide de ce principe. Le premier principe de thermodynamique est un postulat, on ne peut pas le démontrer rationnellement, mais il est confirmé par toute l'expérience de l'humanité.

La validité de ce principe est prouvée par le fait qu'aucune des conséquences, auxquelles il nous conduit, n'est en contradiction avec les résultats des expériences. Les travaux de G. Hess (1840), R. Mayer (1842), J. Joule (1847), H. Helmholtz (1847) ont joué un rôle très important dans la détermination de la forme actuelle du premier principe de la thermodynamique.

On peut citer plusieurs énoncés de ce principe qui sont en fait équivalents. Ainsi, la loi de la conservation de l'énergie dans son application aux processus thermodynamiques en est l'une des expressions. On sait que cette loi prévoit que

> *si dans un processus quelconque, une quantité donnée d'énergie d'une certaine forme disparaît, une quantité rigoureusement équivalente d'énergie apparaît sous une autre forme.*

Les différentes transformations d'énergie respectent le principe de l'équivalence, c'est-à-dire que les *différentes formes d'énergie se transforment les unes dans les autres dans des rapports rigoureusement équivalents et toujours identiques.*

De ce qui précède, il résulte que *dans un système isolé quelconque la réserve totale d'énergie reste constante.*

Puisque toutes les formes d'énergie sont des formes correspondantes du mouvement de la matière, la loi de la conservation de l'énergie exprime l'indestructibilité du mouvement.

Dans la mesure où le travail est l'une des formes de transformation de l'énergie, il découle de ce qui précède que le mouvement perpétuel de première espèce est impossible à concevoir, c'est-à-dire qu'un mécanisme qui puisse créer le travail sans dépenser d'énergie en quantité équivalente ne peut exister. Autrement dit, le *mouvement perpétuel de première espèce est irréalisable* (cf. au sujet du mouvement perpétuel de deuxième espèce, § 77).

La formulation suivante du premier principe, qui découle immédiatement de la constance de la réserve d'énergie interne d'un système isolé, est particulièrement importante: *dans un processus quelconque, l'accroissement de l'énergie interne* $\Delta U = U_2 - U_1$ *d'un système donné est égal à la quantité* q *de chaleur reçue par le système, diminuée de la quantité* A *de travail fourni par le système,*

$$\boxed{\Delta U = q - A} \qquad \text{(VI, 9)}$$

(Il est évident que toutes ces grandeurs doivent être exprimées par des unités identiques.) Cette relation peut être considérée comme

l'*expression mathématique du premier principe de la thermodynamique*. Il est possible, en y recourant, de définir d'un point de vue thermodynamique l'*énergie interne comme une grandeur dont l'accroissement dans un processus est égal à la somme de la chaleur reçue par le système et du travail fourni au système par des forces extérieures*.

Parmi les trois grandeurs qui entrent dans la relation (VI, 9) il n'y en a qu'une, la variation d'énergie interne ΔU, qui soit définie d'une façon univoque par la donnée de l'état initial et de l'état final du système et qui ne dépende pas du chemin suivi. Les deux autres n'ont pas cette propriété. Chacune d'elles dépend séparément du chemin suivi par le processus, bien que leur différence en soit indépendante.

Considérons, par exemple, le processus de charge et de décharge d'une batterie d'accumulateurs. La loi de la conservation de l'énergie dit que si nous dépensons une certaine quantité d'énergie pour charger une batterie jusqu'à un état donné, lors de la décharge qui nous ramène à l'état initial, elle nous rendra la même quantité d'énergie. Il est clair que le dégagement d'énergie peut se produire sous des formes différentes selon la façon dont cette décharge a lieu. On peut, par exemple, dépenser toute l'énergie * pour faire fonctionner un moteur électrique qui effectuera un travail mécanique (l'élévation d'un chargement, la compression d'un gaz par un compresseur, etc.). Dans ce cas, $q = 0$, $\Delta U = -A$. On peut décharger la batterie en la connectant à des appareils de chauffage électrique et dépenser la totalité de l'énergie pour produire de la chaleur. Dans ce cas, $A = 0$, $\Delta U = q$. On peut dépenser une partie de l'énergie pour produire du travail, et l'autre pour produire de la chaleur. Mais la somme de la chaleur reçue et du travail accompli restera la même dans les différents cas, si les états initiaux et finaux de l'accumulateur sont identiques. Cette somme est égale à la diminution de l'énergie interne du système et ne dépend pas du chemin de la transformation. Elle ne dépend pas, en particulier, de la réversibilité ou de l'irréversibilité de tel ou tel stade du processus **.

Pour les processus liés à des variations infiniment petites, il est commode de présenter l'équation (VI, 9) sous la forme suivante:

$$\boxed{dU = \delta q - \delta A} \qquad \text{(VI, 10)}$$

* Nous ne tenons pas compte de la dépense infime d'énergie, transmise sous forme de chaleur au milieu ambiant par suite des inévitables frottements entre les pièces en mouvement d'un mécanisme ou due à la résistance des conducteurs électriques.

** Il est évident que dans le cas général ce processus peut se dérouler de façons diverses. Le travail, par exemple, peut être effectué non seulement contre la force de la pesanteur terrestre (élévation d'un chargement) ou contre la pression d'un gaz mais aussi contre les forces chimiques, comme c'est le cas, par exemple, lors de la décomposition d'une substance par électrolyse, etc.

où dU est la différentielle totale de l'énergie interne du système et δq et δA les quantités infiniment petites de chaleur et de travail.

L'équation (VI, 10) entraîne une série de conséquences. Ainsi, en particulier, dans les processus cycliques (puisque $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$), l'égalité $q = A$ est toujours satisfaite.

Dans de nombreux processus, le travail n'est effectué que contre la pression extérieure. Dans ces cas, pour les processus *isothermiques* on a $\delta A = pdv$ et l'équation (VI, 10) s'écrit :

$$dU = \delta q - pdv \qquad \text{(VI, 11)}$$

Il s'ensuit, pour les processus *isochores* ($dv = 0$) :

$$\delta q = dU \qquad \text{(VI, 12)}$$

La définition de l'enthalpie (VI, 1) nous donne :

$$dH = dU + pdv + vdp \qquad \text{(VI, 13)}$$

d'où il résulte pour les processus isobares ($dp = 0$) :

$$dH = dU + pdv$$

Conformément à (VI, 1), on a :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pv)$$

où

$$\Delta (pv) = p_2v_2 - p_1v_1$$

Pour les processus isobares :

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta v \qquad \text{(VI, 14)}$$

Pour les gaz parfaits pv est constant si la température et la quantité de gaz sont invariables. Le produit pv dépend du nombre de moles du gaz, et pour n moles, on a :

$$pv = npV = nRT$$

Par conséquent, si dans une réaction on dépense n_1 moles de substance gazeuse et s'il se crée n_2 moles de produit gazeux, on aura :

$$\Delta (pv) = (n_2 - n_1) RT = \Delta nRT$$

et

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \qquad \text{(VI, 15)}$$

Quand la réaction a lieu avec des phases condensées et qu'aucun des substances de départ, ou des produits de réaction, n'est à l'état gazeux, la différence entre ΔH et ΔU est insignifiante et on peut la négliger dans la plupart des cas.

Exemple. Soit à déterminer ΔU pour la réaction

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

à 900° si ΔH est égal à 42,560 kcal/mole.

Solution. Dans la réaction donnée $\Delta n = 1$, on a donc:

$$\Delta H = \Delta U - RT$$

c'est-à-dire

$$\Delta V = 42\,560 - 1{,}987\ (900 + 273) = 40\,229\ \text{cal/mole}$$
$$\text{ou } 40{,}229\ \text{kcal/mole}$$

Il est maintenant possible d'établir deux importantes relations pour la capacité calorifique. Dans le cas général, la capacité calorifique vraie d'un corps est définie comme le rapport d'une quantité infiniment petite de chaleur communiquée au corps à la variation de température qui en résulte, c'est-à-dire $C = \frac{\delta q}{dT}$. D'où on déduit que pour les processus isochores:

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \qquad \text{(VI, 16)}$$

et pour les processus isobares:

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \qquad \text{(VI, 17)}$$

Ces deux égalités sont valables pour toutes les substances et tous les états d'agrégation.

§ 69. La loi de Hess. G. Hess a énoncé en 1840 une loi qui porte son nom et qui est la loi thermochimique fondamentale. Elle énonce que

> *si des produits finaux donnés peuvent être obtenus par différentes voies à partir de substances initiales données, l'effet thermique total sera le même quelle que soit la voie suivie, c'est-à-dire qu'il est indépendant de la nature des réactions intermédiaires.*

En d'autres termes:

> *l'effet thermique des réactions chimiques dépend uniquement de la nature et de l'état des substances initiales et des produits finaux; il est indépendant de la voie suivie pour réaliser la transformation.*

La loi de Hess ne reste tout à fait rigoureuse que pour les processus se déroulant à volume constant (quand l'effet thermique est égal à ΔU) ou bien à pression constante (quand l'effet thermique est égal à ΔH). Pour ces processus, cette loi découle directement

de l'équation générale du premier principe (la loi de Hess a été trouvée avant cette équation).

Imaginons le processus de la transformation des substances initiales A_1, A_2, A_3 . . . en produits B_1, B_2, B_3 . . . Cette transformation (fig. 59) peut être réalisée par différentes voies : 1) directement par une réaction dont l'effet thermique est égal à ΔH_1 ; 2) par

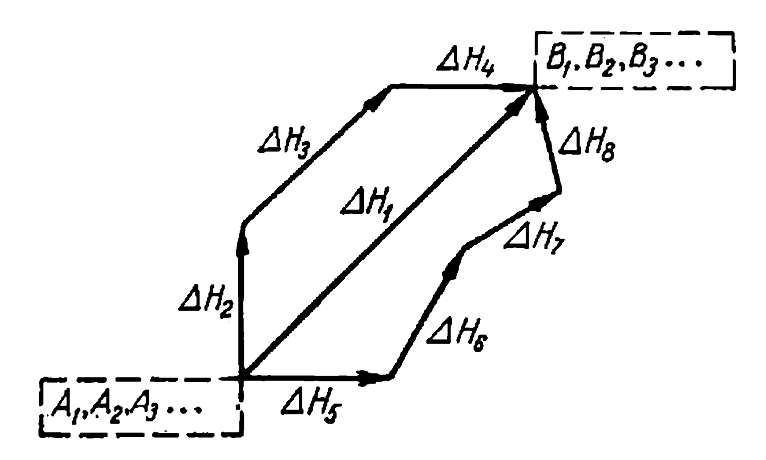


Fig. 59. Schéma illustrant la loi de Hess

des réactions dont les effets thermiques sont respectivement égaux à ΔH_2, ΔH_3 et ΔH_4 ; 3) par une série de réactions dont les effets thermiques sont respectivement égaux à ΔH_5, ΔH_6, ΔH_7, ΔH_8.

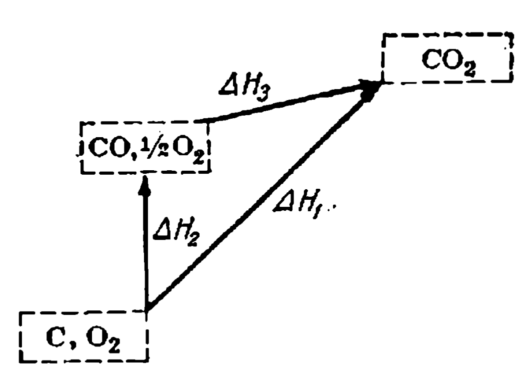


Fig. 60. Schéma illustrant la loi de Hess appliquée à la réaction d'oxydation du charbon en CO_2

La loi de Hess prévoit que ces effets thermiques doivent être liés entre eux par la relation

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

Pour être plus explicites, prenons pour substances initiales l'oxygène et le charbon (en considérant que le charbon est du carbone pur) et pour produit final CO_2 (fig. 60). Le passage de l'état initial à l'état final peut être réalisé en brûlant le charbon jusqu'à obtenir CO_2. Il est possible d'effectuer le même processus en deux étapes. On forme en premier lieu CO et on le brûle ensuite pour obtenir CO_2 (dans une automobile à gazogène, par exemple, le com-

bustible est brûlé d'abord dans le générateur pour former CO et ensuite sa combustion dans les cylindres du moteur donne CO_2).

Ces trois processus ont une large utilisation en pratique. La loi de Hess nous permet de lier leurs effets thermiques par une équation simple

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

En l'utilisant, il est facile de trouver l'une des valeurs quand les deux autres sont connues. Dans notre cas particulier, s'il est relativement facile de calculer les effets thermiques du premier et du troisième processus, il est difficile en revanche de déterminer l'effet thermique de la formation de l'oxyde de carbone à basse température. C'est pourquoi la possibilité de le trouver par voie de calcul est très précieuse. Il découle de ce qui précède que

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 \qquad \text{(VI, 18)}$$

Les valeurs numériques de ΔH_1 et de ΔH_2 sont fonction de la nature du charbon utilisé. La valeur de ΔH_3 n'en dépend évidemment pas. La quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une mole de CO à pression constante est égale à 67,636 kcal (à 25 °C).

Supposons que nous voulions trouver la valeur de ΔH_2 à 25 °C pour un charbon tel que $\Delta H_1 = -94{,}0$ kcal/mole à cette température. D'après l'équation (VI, 18), nous avons:

$$\Delta H_2 = -94{,}0 + 67{,}6 = -26{,}4 \text{ kcal/mole}$$

La loi de Hess trouve une large application dans les différents calculs thermochimiques. Elle permet de calculer les effets thermiques des processus pour lesquels les données expérimentales manquent et, dans de nombreux cas, les effets des processus dont la mesure est impossible dans les conditions requises, ou ceux des réactions qu'on n'a pas encore réalisées. Elle est valable tout aussi bien pour les réactions chimiques que pour les processus de dissolution, d'évaporation, de cristallisation, d'absorption, etc. Il convient toutefois, en appliquant cette loi, de respecter les hypothèses à sa base.

D'abord il est indispensable que dans les deux processus les états initiaux et les états finaux soient réellement identiques. Cela signifie que non seulement les compositions chimiques des produits, mais aussi les conditions (température, pression, etc.), l'état d'agrégation et les modifications cristallines pour les substances cristallines doivent être les mêmes. Ainsi, la formation d'une mole de H_2O à partir de H_2 et O_2 s'accompagne à 25 °C du dégagement de 57,798 ou de 68,317 kcal, suivant que l'eau obtenue est à l'état gazeux ou à l'état liquide. La différence de 10,519 kcal représente la chaleur de vaporisation d'une mole d'eau dans ces conditions.

Dans les calculs précis, il convient de même de tenir compte pour les substances à l'état de haute pulvérisation, de l'identité de l'état de dispersion des corps, qui peut avoir une grande influence.

Il est évident que l'effet thermique sera différent suivant que les substances initiales et finales seront à l'état pur ou en solution ; ses deux valeurs se distingueront par la valeur de la chaleur de dissolution.

§ 70. Détermination expérimentale des effets thermiques. Pour déterminer les effets thermiques qui accompagnent les réactions chimiques, il existe des appareils spéciaux appelés *calorimètres.* La détermination calorimétrique est conduite de telle façon que

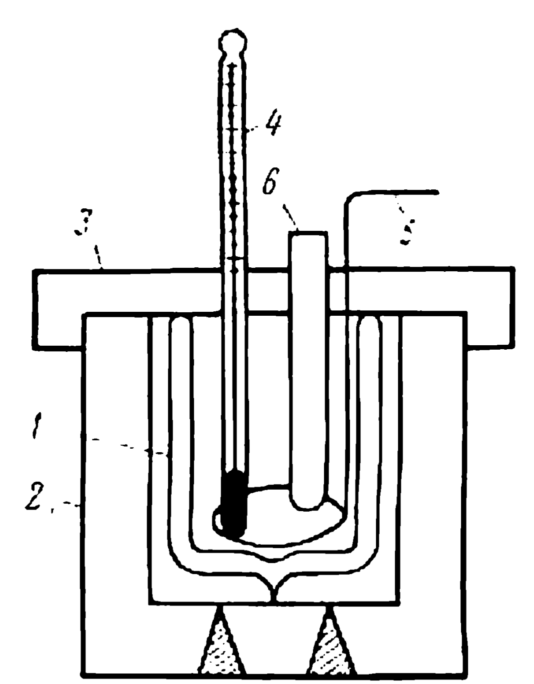


Fig. 61. Schéma d'un calorimètre

toute l'énergie chimique soit se dégage en chaleur, soit se dépense partiellement à accomplir un travail extérieur de dilatation du gaz, qui peut être évalué. Le calorimètre le plus simple est représenté fig. 61. La réaction chimique se déroule dans un vase de Dewar *1.* C'est un récipient à double paroi de verre argenté et sous vide; les parois ne conduisent donc presque pas la chaleur. Pour que l'échange de chaleur avec le milieu ambiant soit plus régulier, le vase est placé dans un thermostat * *2* rempli d'eau. Le récipient est recouvert d'un couvercle de cuivre *3* à trois orifices : l'un pour le thermomètre *4*, l'autre pour l'agitateur *5* et le dernier pour l'éprouvette *6.* On introduit dans l'éprouvette une quantité déterminée de corps réagissants. On attend que toutes les parties du système soient

* Un bain maintenu longtemps à température fixe.

à la même température. Ayant déterminé la température des corps réagissants avant la réaction, on la mesure après son déroulement.

Connaissant la capacité calorifique du système, on peut calculer la quantité de chaleur absorbée par le contenu du calorimètre au cours de la réaction et, par là, l'effet thermique de la réaction.

Il se produit des erreurs et des imprécisions pendant les déterminations expérimentales des effets thermiques des réactions chimiques, dues principalement aux échanges thermiques de l'appareil avec le milieu ambiant. Pour diminuer ces échanges, on réalise la réaction le plus vite possible et on maintient la température du calorimètre, autant qu'il est possible, égale à la température ambiante. Il peut y avoir aussi des erreurs dans la mesure de la variation de la température. Pour mesurer la température, on utilise le plus souvent un thermomètre, dont on lit les indications à la loupe. D'autre part, puisque toute la colonne de mercure ne se trouve pas à la température du calorimètre, il est indispensable de faire une correction. Il existe des ouvrages spécialisés sur les mesures thermochimiques, qui traitent en détail des précautions à prendre et des corrections à effectuer pour obtenir une grande précision.

La détermination calorimétrique fournit de nombreuses indications sur les effets thermiques des réactions chimiques, des processus de dissolution, de fusion, d'évaporation, etc.

§ 71. Calcul des effets thermiques des réactions chimiques. Lors du calcul des effets thermiques des différentes réactions chimiques à l'aide de la loi de Hess, il y en a deux qui sont particulièrement importants ; ce sont la *chaleur de formation* et la *chaleur de combustion.*

La chaleur de formation est l'effet thermique de la réaction de formation d'un composé donné à partir des corps simples, correspondant, à la température donnée, à l'état le plus stable de l'élément. Par exemple, la chaleur de formation de $CaCO_3$ est égale à l'effet thermique de la réaction de formation du carbonate de calcium dans sa modification cristalline donnée à partir du calcium métallique, du carbone (sous forme de graphite) et de l'oxygène gazeux :

$$\mathrm{Ca(m)} + \mathrm{C(gr)} + \frac{3}{2}\,\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CaCO_3(cr)}$$

Quoique de telles réactions soient généralement irréalisables, les valeurs de leurs effets thermiques sont largement utilisées comme valeurs auxiliaires dans les calculs.

Il faut distinguer la chaleur de formation de composés à partir des corps simples de la *chaleur de formation atomique.* La formation des molécules à partir d'*atomes libres* est toujours accompagnée d'un dégagement d'énergie, tandis que lors de la formation d'un composé quelconque avec des corps simples, la chaleur peut aussi bien être absorbée, puisque l'obtention d'atomes libres à partir de corps simples exige ordinairement une dépense d'énergie. La forma-

tion de l'acétylène à partir d'atomes de carbone et d'hydrogène s'accompagne du dégagement d'une énergie égale à 339,4 kcal/mole, et la formation de l'acétylène à partir du graphite et de molécules H_2 de l'absorption de 54,2 kcal/mole, puisque la dissociation des molécules H_2 en atomes exige une dépense d'énergie égale à 104,2 kcal/mole et que pour obtenir des atomes libres de carbone, il est nécessaire de dépenser 171,7 kcal par atome-gramme. Par conséquent, pour avoir des atomes libres de carbone et d'hydrogène en quantité nécessaire à la formation d'une mole d'acétylène, il est nécessaire de dépenser:

$$104{,}2+2\cdot 171{,}7=447{,}6 \text{ kcal}$$

La chaleur de formation peut être rapportée à n'importe quelle quantité de substance. Dans cet ouvrage elle est toujours rapportée à une mole de composé.

Les effets thermiques d'une réaction dépendent des conditions de son déroulement (température, pression).

Actuellement, on a l'habitude d'établir diverses valeurs de référence des effets thermiques et d'autres grandeurs à l'*état standard* de la matière.

L'état standard des divers corps liquides et solides est leur état à la température donnée et à la pression d'une atmosphère; dans le cas des gaz c'est un état (pour la plupart, hypothétique), lorsqu'à la température donnée et à la pression d'une atmosphère, ils possèdent les propriétés du gaz parfait *. Toutes les grandeurs relatives à l'état standard de la matière sont dotées de l'indice supérieur ° (ΔH_f°, $H_T^\circ - H_0^\circ$, C_p°, etc.) et appelées *standard* (chaleur de formation standard, enthalpie standard). Dans le domaine des pressions ordinaires, le changement de pression a une influence infime sur les effets thermiques des réactions et sur l'enthalpie des corps, car l'énergie interne du gaz parfait ne dépend pas de la pression, et la compressibilité des substances à l'état condensé est faible. Par contre, de nombreuses autres grandeurs, comme l'entropie des gaz par exemple, dépendent notablement de la pression.

Pour faciliter les calculs et les comparaisons, on rapporte les données de référence tout d'abord à une seule température 25,00 °C (298,15 °K), prise pour la température standard (on la désigne en abrégé par 298 dans les indices de diverses grandeurs). Il est certain que les références sont faites également pour d'autres températures.

Les valeurs standard des chaleurs de formation de quelques composés chimiques sont données dans les Appendices III et IV.

En utilisant ces données, il est facile de calculer l'effet thermique de n'importe quelle réaction chimique, quand les valeurs de la chaleur de formation de toutes les substances entrant en réaction sont connues.

---

* Nous étudierons de façon plus détaillée la notion d'*état standard* et l'influence de la pression aux §§ 95 et 100.

Il s'ensuit de la loi de Hess que *l'effet thermique d'une réaction est égal à la différence des chaleurs de formation de toutes les substances du second membre de l'équation et des chaleurs de formation de toutes les substances du premier membre de l'équation.* (Les coefficients sont évidemment égaux aux coefficients se trouvant devant le symbole de chaque substance dans l'équation de la réaction.)

Considérons une réaction quelconque de la forme :

$$bB + dD = qQ + rR \qquad \text{(VI, 19)}$$

où b, d, q et r sont les coefficients des symboles des substances B, D, Q et R dans l'équation de la réaction (coefficients stœchiométriques).

Si nous désignons par $\Delta H^\circ_{f\,B}$, $\Delta H^\circ_{f\,D}$, $\Delta H^\circ_{f\,Q}$ et $\Delta H^\circ_{f\,R}$ les chaleurs de formation standard de ces substances, l'effet thermique de la réaction sera :

$$\Delta H^\circ_x = (q\Delta H^\circ_{f\,Q} + r\Delta H^\circ_{f\,R}) - (b\Delta H^\circ_{f\,B} + d\Delta H^\circ_{f\,D}) \qquad \text{(VI, 20)}$$

et, dans le cas général, où $\sum$ indique une sommation :

$$\Delta H^\circ_x = \sum (n\Delta H^\circ_f)_{\text{finale}} - \sum (n\Delta H^\circ_f)_{\text{initiale}} \qquad \text{(VI, 21)}$$

Cette équation permet de calculer n'importe laquelle des grandeurs qu'elle contient, si on connaît les valeurs des autres. Le plus souvent, cette équation est utilisée pour définir l'effet thermique d'une réaction à partir de valeurs connues de la chaleur de formation des substances entrant dans la réaction.

Etudions, par exemple, la réaction de formation à 25 °C de $Al_2(SO_4)_3$ cristallin à partir de Al_2O_3 cristallin (corindon α) et de SO_3 gazeux :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 \qquad \text{(a)}$$

Recourons aux valeurs suivantes des chaleurs de formation isobares dans les conditions standard pour Al_2O_3 $\Delta H^\circ_{f\,1} = -399{,}09$ kcal, pour SO_3 (gaz) $\Delta H^\circ_{f\,2} = -94{,}45$ kcal, et pour $Al_2(SO_4)_3$ $\Delta H^\circ_{f\,3} = -820{,}98$ kcal.

Conformément à (VI, 21), nous avons pour la réaction (a) :

$$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_{f\,3} - (\Delta H^\circ_{f\,1} + 3\Delta H^\circ_{f\,2})$$

ou

$$\Delta H_x = -[820{,}98 - (339{,}09 + 3 \cdot 94{,}45)] = -138{,}54 \text{ kcal}$$

La fig. 62 montre le schéma des calculs effectués.

Ainsi, en connaissant les chaleurs de formation de toutes les substances participant à une réaction, on a la possibilité de calculer la chaleur de la réaction. Quand on connaît les chaleurs de formation de 100 composés différents, il est possible de calculer les effets

thermiques, non seulement d'une centaine, mais de plusieurs milliers de réactions chimiques différentes, qui mettent en jeu ces substances dans diverses proportions. A l'heure actuelle, on connaît les chaleurs de formation d'environ trois mille substances.

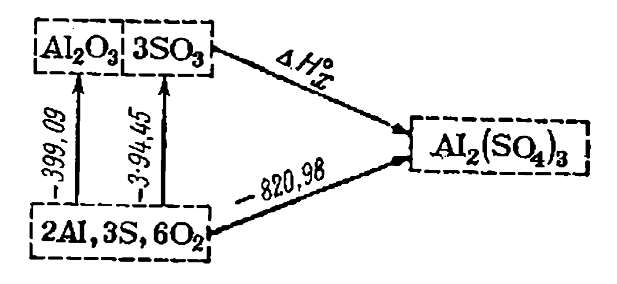


Fig. 62. Schéma du calcul de l'effet thermique de la réaction $Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$

On appelle *chaleur de combustion d'un composé donné l'effet thermique de la réaction d'oxydation de ce composé par de l'oxygène, avec formation des oxydes supérieurs des éléments ou des composés correspondants de ces oxydes*. Pour les *composés organiques*, en particulier, on appelle *chaleur de combustion l'effet thermique de la réaction de combustion totale du composé donné, jusqu'à obtention de gaz carbonique, de vapeur d'eau* (*ou d'eau liquide*) *et des autres produits correspondants*.

La combustion est une réaction rapide dont l'effet thermique peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre. Les chaleurs de combustion des combustibles caractérisent leur pouvoir calorifique.

Les chaleurs de combustion se mesurent ordinairement en brûlant une quantité pesée de la substance dans une bombe calorimétrique, placée dans un calorimètre (fig. 63). Pour que la combustion s'accomplisse de façon plus intensive, on introduit dans la bombe de l'oxygène pur sous une pression élevée. La bombe calorimétrique doit supporter des pressions considérables ; elle est constituée, en général, d'un cylindre en acier à parois épaisses *1* recouvert intérieurement d'émail ou d'un métal (Pt) qui protègent l'acier de la corrosion (on peut la réaliser aussi en acier inoxydable). Dans un vase *3*, on

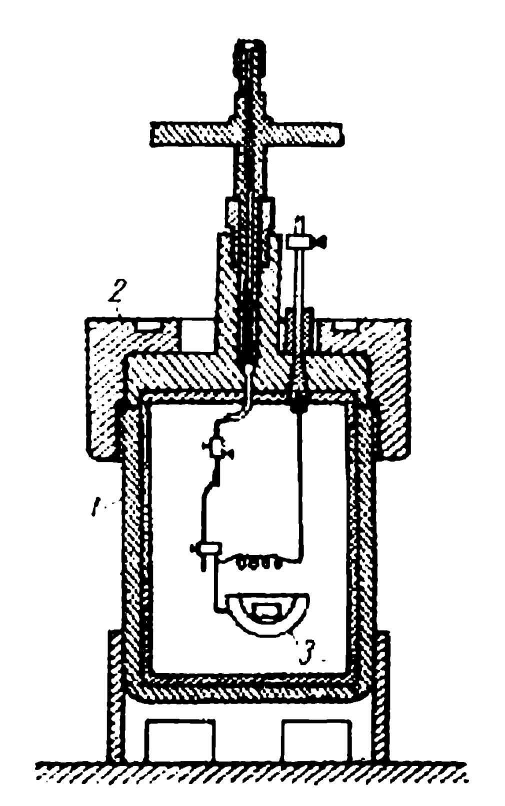


Fig. 63. Bombe calorimétrique

introduit une quantité exactement déterminée de la substance à étudier et on fixe au-dessus une spirale de fil de fer fin de masse connue. On ferme la bombe avec un couvercle *2* et on la remplit d'oxygène pur sous une pression de 25 atm. Ensuite, on fait passer dans la spirale un courant électrique ; elle s'échauffe et se consume. En tombant, les cendres incandescentes enflamment la substance étudiée et celle-ci brûle presque instantanément.

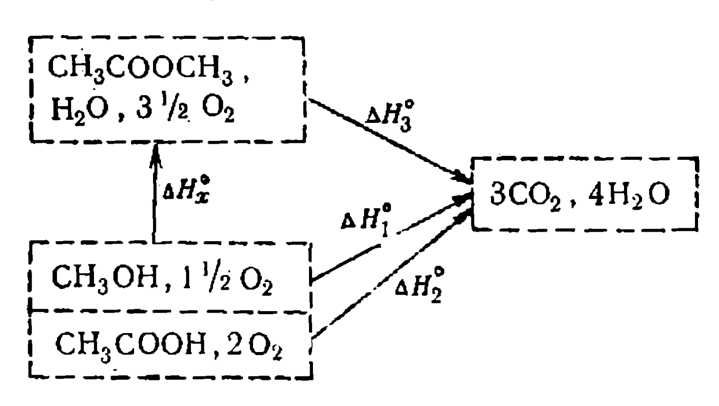


Fig. 64. Schéma du calcul de l'effet thermique d'une réaction à partir des chaleurs de combustion des composants

Si les chaleurs de combustion de toutes les substances entrant en réaction sont connues, il est facile de calculer l'effet thermique de la réaction elle-même.

Il résulte de la loi de Hess que l'*effet thermique d'une réaction est égal à la différence des chaleurs de combustion des substances du premier membre de l'équation et des chaleurs de combustion des substances du second membre de l'équation* (prises, bien sûr, avec leurs coefficients stœchiométriques correspondants).

Ainsi, dans la réaction (VI, 19), si $\Delta H^\circ_{c\,B}$, $\Delta H^\circ_{c\,D}$, $\Delta H^\circ_{c\,Q}$ et $\Delta H^\circ_{c\,R}$ désignent les chaleurs de combustion des substances B, D, Q et R, l'effet thermique de la réaction sera :

$$\Delta H_x^\circ = (b\Delta H^\circ_{c\,B} + d\Delta H^\circ_{c\,D}) - (q\Delta H^\circ_{c\,Q} + r\Delta H^\circ_{c\,R}) \qquad \text{(VI, 22)}$$

ou, dans le cas général :

$$\boxed{\Delta H_x^\circ = \sum (n\Delta H_c^\circ)_{\text{initiale}} - \sum (n\Delta H_c^\circ)_{\text{finale}}} \qquad \text{(VI, 23)}$$

Il est indispensable que toutes les chaleurs de combustion correspondent à des conditions similaires, soit isobares, soit isochores. De même pour les valeurs des effets thermiques obtenues.

La fig. 64 montre le schéma des calculs de la réaction de formation de l'ester à partir de l'acide et de l'alcool :

$$CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H_x^\circ = (\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ) - \Delta H_3^\circ$$

Les chaleurs de combustion sont habituellement données pour une mole de substance de départ.

Exemple. Déterminer l'effet thermique de la réaction d'estérification de l'acide oxalique par l'alcool méthylique, se déroulant suivant l'équation

$$(COOH)_2+2CH_3OH=(COOCH_3)_2+2H_2O$$

en sachant que les chaleurs molaires de combustion ΔH_c° (à pression constante) de $(COOH)_2$ (crist), de CH_3OH (liq) et de $(COOCH_3)_2$ (liq) sont respectivement égales à —60,1, —173,65 et —401,0 kcal/mole, lorsque le produit de la combustion est l'eau liquide.

Solution. Pour cette réaction, conformément à l'équation (VI, 23), nous avons *:

$$\Delta H_x^\circ=60,1+2\cdot 173,65-401,0=-6,4 \text{ kcal}$$

Il faut remarquer que dans ces calculs ΔH est égal à une différence de quantités assez grandes. C'est pourquoi des erreurs relativement peu importantes sur les valeurs des chaleurs de combustion peuvent avoir une grande influence sur la valeur de ΔH_x. Ainsi, une erreur de 1 % sur la chaleur de combustion de $(COOCH_3)_2$ représente 4 kcal. Cette erreur de 4 kcal équivaut à 60 % pour le résultat définitif.

Quand la chaleur de combustion est connue, il est facile de calculer les chaleurs de formation et inversement. Ainsi, la chaleur de formation de l'alcool méthylique suivant la réaction:

$$C_{(gr)}+2H_2+\frac{1}{2}O_2=CH_3OH \tag{a}$$

peut être définie à l'aide des valeurs des chaleurs de formation molaires isobares de CO_2 et H_2O que l'on trouve aux Appendices III et IV et qui indiquent respectivement les chaleurs de combustion ΔH_c° du graphite (—94,05 kcal) et de l'hydrogène (—68,32 kcal), et de la chaleur de combustion de l'alcool méthylique (—173,65 kcal). D'après l'équation (VI, 23), on obtient pour cette réaction:

$$\Delta H_x^\circ=(-94,05-2\cdot 68,32)-(-173,65)=-57,04 \text{ kcal}$$

On calcule très souvent les effets thermiques des réactions des substances organiques à partir des chaleurs de combustion. Il est évident que les effets thermiques peuvent être aussi obtenus à partir des chaleurs de formation.

On a établi une série de relations pour de nombreuses catégories d'effets thermiques et, en particulier, pour les chaleurs de formation et de combustion, ce qui simplifie les calculs approchés.

§ 72. Influence de la température sur l'effet thermique. Si nous différentions l'égalité $\Delta U = U_2 - U_1$ par rapport à la tempéra-

* On prend la chaleur de combustion de l'eau égale à zéro, puisque l'eau est le produit final de la réaction. Ceci est aussi valable pour le dioxyde de carbone si celui-ci figure dans l'équation de la réaction.

ture (à volume constant), nous obtenons:

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V$$

Or, d'après (VI, 16)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

Par conséquent,

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V \qquad \text{(VI, 24)}$$

où $C_{V,1}$ est la capacité calorifique isochore du système à l'état initial;

$C_{V,2}$ la capacité calorifique isochore du système à l'état final;

ΔC_V la variation de la capacité calorifique isochore du système quand on passe de l'état 1 à l'état 2.

Par exemple, pour la réaction (VI, 19) nous avons:

$$C_{V,1} = bC_{V,B} + dC_{V,D}$$

$$C_{V,2} = qC_{V,Q} + rC_{V,R}$$

$$\Delta C_V = (qC_{V,Q} + rC_{V,R}) - (bC_{V,B} + dC_{V,D}) \qquad \text{(VI, 25)}$$

Dans le cas général cette relation s'écrit

$$\Delta C_V = \sum (nC_V)_{\text{fin}} - \sum (nC_V)_{\text{init}} \qquad \text{(VI, 26)}$$

On établit d'une façon analogue, pour les processus se déroulant à pression constante, la relation

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \qquad \text{(VI, 27)}$$

Les équations (VI, 24) et (VI, 27) expriment la *loi de Kirchhoff* suivant laquelle:

Le coefficient de température de l'effet thermique d'un processus est égal à la variation de la capacité calorifique du système que provoque le processus.

Les équations (VI, 24) et (VI, 27) déterminent, sous leur forme considérée, seulement la *variation* de l'effet thermique lors d'un changement de température. Quand $\Delta C = 0$, l'effet thermique est indépendant de la température. Dans un cas plus général, pour exprimer l'effet thermique en fonction de la température, il faut qu'il soit possible d'intégrer l'équation correspondante et que l'effet thermique ΔH_1 (ou ΔU_1) soit connu pour une certaine température T_1, comprise dans l'intervalle de températures considéré, afin qu'on puisse éliminer la constante d'intégration. Souvent, on peut négliger la variation des capacités calorifiques avec la température (pour

un intervalle de températures peu important) et traiter ΔC_p comme une grandeur constante. Alors, en intégrant l'équation (VI, 27) entre les limites T_1 et T et à pression constante, nous obtenons:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T - T_1) \qquad \text{(VI, 28)}$$

On peut aboutir à un résultat analogue en intégrant l'équation (VI, 24)

$$\Delta U_T = \Delta U_{T_1} + \Delta C_V (T - T_1) \qquad \text{(VI, 29)}$$

Exemple. Soit à déterminer l'effet thermique $\Delta H_{75°}$ de la réaction $3C_2H_2 = C_6H_6$ à 75 °C, sachant qu'à 17 °C $\Delta H_{17°} = -130,8$ kcal/mole de C_6H_6 et que les capacités calorifiques isobares molaires de l'acétylène et du benzène sont en moyenne égales, dans cet intervalle de températures, respectivement à 10,43 et 32,0 cal/degré·mole.

Solution. A l'aide de l'équation (VI, 27), nous obtenons:

$$\Delta C_p = 32{,}0 - 3 \cdot 10{,}43 = 0{,}7 \text{ cal/degré·mole}$$

Utilisons l'équation (VI, 28) et exprimons $\Delta H_{17°}$ en calories, nous aurons:

$$\Delta H_{75°} = -130\,800 + 0{,}7\,(75 - 17) = -130\,760 \text{ cal/mole}$$

Ainsi, la variation de ΔH dans cet intervalle de températures est comprise dans les limites de précision des données initiales.

Dans les cas où il est indispensable de tenir compte de la variation de la capacité calorifique avec la température, il convient, avant d'intégrer les équations considérées, d'y remplacer C_p ou C_V par leurs expressions en fonction de la température. Pour cela on recourt d'habitude à des équations empiriques de la forme:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \qquad \text{(VI, 30)}$$

ou

$$C = a_0 + a_1 T + a_{-2} T^{-2} \qquad \text{(VI, 31)}$$

Parfois, quand les données sont très précises, on introduit dans l'équation (VI, 30) un terme en T^3 (on emploie le plus souvent des températures absolues, mais on recourt aussi aux °C). Les indices des coefficients a_0, a_1, a_2, a_{-2} seront toujours pris égaux aux exposants de la température, comme on l'a déjà fait aux équations (VI, 30) et (VI, 31).

Si la relation entre la température et la capacité calorifique est connue et est de la forme (VI, 30) ou (VI, 31), pour toutes les substances entrant en réaction, on détermine $\Delta C = f(T)$ en multipliant ces équations par les coefficients stœchiométriques correspondants, en formant la somme algébrique des équations ainsi obtenues et en réduisant les termes de même degré en T; on porte ensuite l'expression $\Delta C = f(T)$ dans (VI, 24) ou (VI, 27) et on intègre.

La possibilité de déterminer l'effet thermique d'un processus à température donnée par le seul calcul (à partir de sa valeur à

d'autres températures) est d'une grande portée pratique. De plus, une mesure directe de la chaleur de réaction à une température très différente de la température ambiante s'avère souvent beaucoup plus difficile que la mesure des capacités calorifiques correspondantes.

Comme nous l'avons déjà vu (§ 57), la règle de l'additivité est applicable aux capacités calorifiques molaires des substances cristallines avec une approximation plus ou moins grande. Par conséquent, si dans la réaction considérée toutes les substances initiales et finales sont à l'état cristallin, ΔC ne sera pas considérable. Aussi, dans de telles réactions, l'effet thermique de la réaction varie faiblement avec la température et souvent il n'y a pas lieu de déterminer exactement la relation entre la capacité calorifique et la température.

Exemple. Soit à déterminer la relation entre la température et l'effet thermique ΔH de la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

et à trouver la valeur de ce dernier à 1 000 °C, sachant qu'à 25,01 °C on a, pour cette réaction, $\Delta H_{298} = -$ 9 838 cal. On donne, de plus, les expressions suivantes de C_p:

$$C_{pCO} = 6,3424 + 1,8363 \cdot 10^{-3} T - 0,2801 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{pH_2O} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{pCO_2} = 6,396 + 10,100 \cdot 10^{-3} T - 3,405 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$C_{pH_2} = 6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3} T + 0,4808 \cdot 10^{-6} T^2$$

Nous pouvons tirer de ces équations:

$$\Delta C_p = -0,219 + 5,690 \cdot 10^{-3} T - 2,911 \cdot 10^{-6} T^2$$

Portons cette valeur de ΔC_p dans (VI, 27):

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right) = -0,219 + 5,690 \cdot 10^{-3} T - 2,911 \cdot 10^{-6} T^2$$

Séparons les variables et intégrons à pression constante, nous obtiendrons:

$$(\Delta H)_T = -0,219T + 2,845 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,9703 \cdot 10^{-6} T^3 + B$$

Nous pouvons déterminer la constante d'intégration, car la valeur de ΔH_{298} à 298,16 °K (25,01 °C) nous est connue: $B = -$ 10 000 cal. Par conséquent,

$$\Delta H_T = -10\,000 - 0,219T + 2,845 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,9703 \cdot 10^{-6} T^3$$

d'où nous tirons pour 1 273 °K (1 000 °C)

$$\Delta H_{1\,273} = -7\,670 \text{ cal}$$

L'accumulation d'un grand nombre de données a permis de dresser les tables de référence des valeurs des fonctions thermodynamiques fondamentales aux températures variées pour un grand nombre de composés chimiques et pour presque tous les éléments. Le calcul

de l'effet thermique de la réaction chimique aux hautes températures peut être effectué à base des tables des valeurs de $\Delta H^{\circ}_{f,T}$ ou bien par la combinaison des valeurs de ΔH°_{f298} et de $H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$. Dans le premier cas, on fait le calcul d'après l'équation (VI, 21). Dans le second, on part de l'égalité:

$$\Delta H^{\circ}_{T}=\Delta H^{\circ}_{298}+\sum[n(H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298})]_{\text{fin}}-$$
$$-\sum[n(H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298})]_{\text{init}} \qquad \text{(VI, 31}a\text{)}$$

qu'on peut obtenir en exprimant ΔH°_{T} et ΔH°_{298} en fonction des $\Delta H^{\circ}_{f,\,298}$ correspondants conformément à (VI, 21) et en les combinant compte tenu du fait que $H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$ des corps simples disparaissent.

Exemple. Calculer l'effet thermique de la réaction

$$MgO+TiO_2=MgTiO_3$$

à 1 500 °K, prenant pour les composants de la réaction les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{f\ 298}$ dans l'Appendice IV et les valeurs de $H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$ dans l'Appendice V.

En partant des valeurs indiquées, on obtient:

$$\Delta H^{\circ}_{298}=-335{,}50-(-143{,}70-225{,}50)=13{,}70\ \text{kcal}$$

et

$$(H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298})_{MgTiO_3}-[(H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298})_{MgO}+(H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298})_{TiO_2}]=$$
$$=35{,}790-(14{,}141+20{,}720)=0{,}929\ \text{kcal}$$

d'où

$$\Delta H^{\circ}_{1500}=13{,}70+0{,}929=14{,}63\ \text{kcal}$$

§ 73. Energie interne et enthalpie. On établit, en intégrant l'équation (VI, 16) entre T_1 et T_2, que la variation de l'énergie interne d'une substance lors de son échauffement est définie par la relation

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V\,dT \qquad \text{(VI, 32)}$$

s'il n'y a pas de transitions de phase dans cet intervalle.

La variation de l'énergie interne lors d'une transformation de phase isothermique est égale, suivant le cas, à la chaleur de fusion, de vaporisation, de transformation polymorphe, etc.

Si l'on désigne par U_0 l'énergie interne d'une substance donnée au zéro absolu, sa valeur à une quelconque température T sera donnée, en l'absence de changement de phase, par l'équation

$$U_T=U_0+\int_{0}^{T}C_V\,dT \qquad \text{(VI, 33)}$$

Si un passage d'une modification à l'autre se produit à une température $T_{tr} < T$ et s'accompagne de l'absorption d'une quantité de chaleur L_{tr}, nous aurons:

$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{tr}} C_V\, dT + L_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T} C'_V\, dT \qquad \text{(VI, 34)}$$

où C et C' sont les capacités calorifiques de la modification qui correspond à la plus basse des températures et de la modification qui correspond à la plus haute.

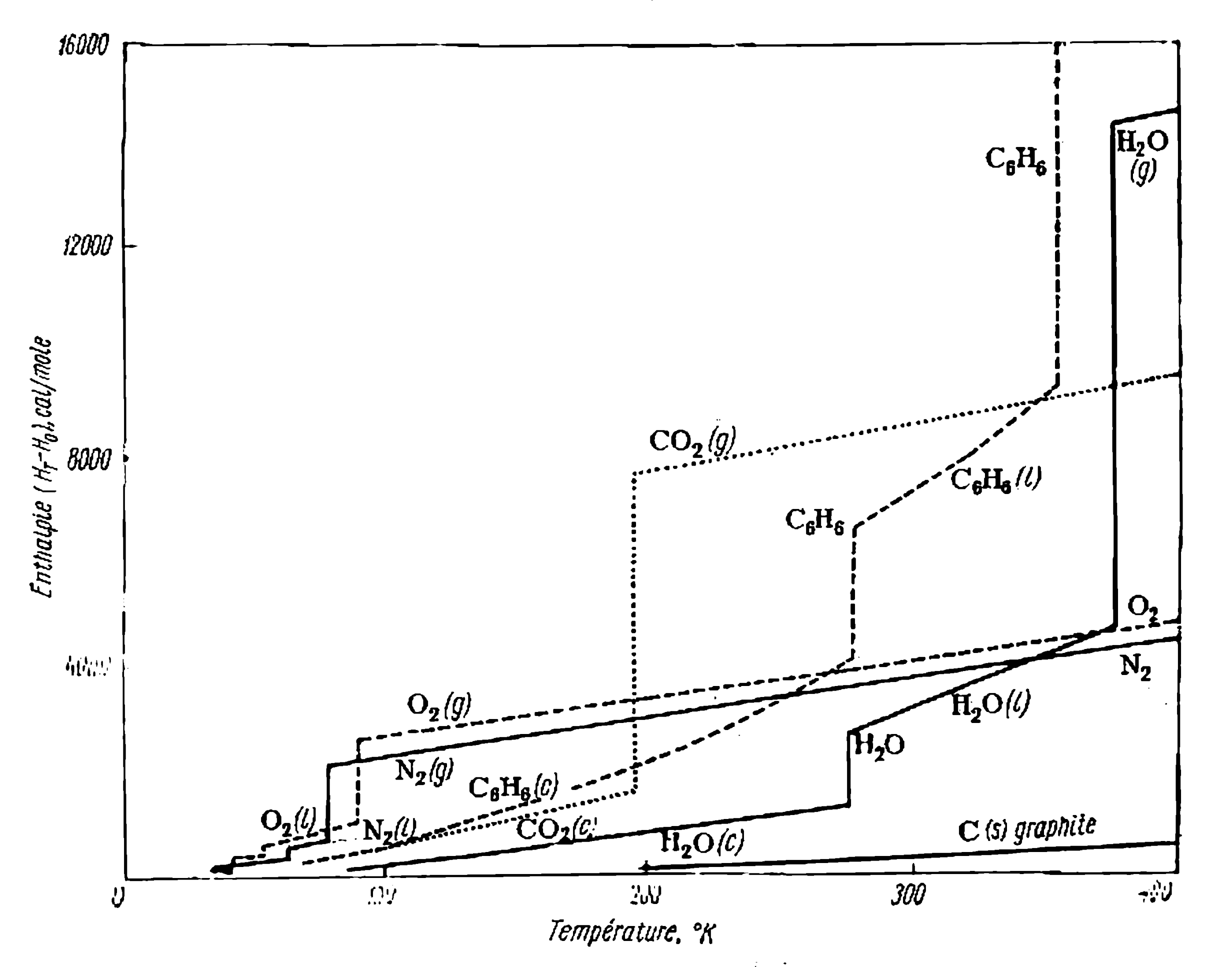


Fig. 65. Enthalpie de certaines substances à diverses températures

Si la substance est à l'état liquide à la température considérée et si L_f est sa chaleur de fusion à sa température de fusion T_f, nous aurons:

$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{tr}} C_V\, dT + L_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_f} C'_V\, dT + L_f + \int_{T_f}^{T} C''_V\, dT \quad \text{(VI, 35)}$$

où C'' est la capacité calorifique de la substance à l'état liquide.

Si la substance est à l'état gazeux dans les conditions considérées, et que L_{vap} est sa chaleur de vaporisation à sa température d'ébullition $T_{\text{éb}}$, nous aurons :

$$U_T = U_0 + \int_0^{T_{\text{tr}}} C_V\, dT + L_{\text{tr}} + \int_{T_{\text{tr}}}^{T_{\text{f}}} C'_V\, dT + L_{\text{f}} + \int_{T_{\text{f}}}^{T_{\text{éb}}} C''_V\, dT + L_{\text{vap}} + \int_{T_{\text{éb}}}^{T} C'''_V\, dT \qquad \text{(VI, 36)}$$

où C''' est la capacité calorifique de la substance à l'état gazeux.

La valeur de l'enthalpie H_T est déterminée par des relations tout à fait analogues, dans lesquelles C_p occupe la place de C_V. Par ailleurs, la chaleur de vaporisation L_{vap} dans l'expression de U_T est la chaleur interne de vaporisation, tandis que celle qui entre dans l'expression de H_T est la chaleur de vaporisation totale, c'est-à-dire qu'elle inclut le travail extérieur de vaporisation $p\Delta V$. En toute rigueur, une telle distinction s'applique aussi aux chaleurs de fusion L_{f} et de transformation polymorphe L_{tr}. Toutefois, le travail extérieur du processus $p\Delta V$ est dans ces cas très faible et, en général, il n'y a pas lieu de tenir compte de cette distinction.

Le schéma 65 représente, pour quelques substances, les variations de la fonction $(H_T - H_0)$ avec la température, établies expérimentalement pour $p = 1$ atm. Les segments verticaux correspondent aux transformations de phase, qui se produisent pour l'eau, par exemple à 273 °K (fusion) et à 373 °K (vaporisation).

CHAPITRE VII

LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 74. Signification et importance du deuxième principe de la thermodynamique. Tous les processus qui ont lieu dans le monde qui nous entoure, tant dans la nature que dans l'industrie, peuvent être divisés en trois groupes :

1) les processus dont le déroulement exige un apport extérieur d'énergie en quantité directement proportionnelle à la modification produite ;

2) les processus qui ne font pas appel à une énergie extérieure et dont le déroulement n'implique aucun travail contre des forces extérieures ;

3) les processus *spontanés*, c'est-à-dire qui *ne requièrent pas de dépense d'énergie externe* et qui mettent en jeu un certain travail contre des forces extérieures, proportionnel aux modifications produites.

L'électrolyse de l'eau, l'élévation d'un corps à un niveau plus élevé sont des exemples de phénomènes du premier groupe.

L'oscillation sans frottement du pendule, le déplacement d'une boule sur un plan rigoureusement horizontal constituent des exemples de processus du second groupe.

Le troisième groupe comprend des phénomènes tels que la chute d'un poids, la neutralisation mutuelle d'un acide et d'une base forts, les réactions qui ont lieu dans une pile galvanique active, la combustion, l'explosion d'une substance, la corrosion du fer, la cristallisation d'un liquide surfondu ou l'ébullition d'un liquide surchauffé, le passage d'une substance de l'état vitreux à l'état cristallin, etc. Les phénomènes de ce groupe sont dits *positifs*, à la différence de ceux du premier groupe qui exigent une dépense d'énergie et qui sont appelés *négatifs*.

Nous ne tiendrons pas compte du fait que certains de ces processus (l'explosion par exemple) exigent une excitation au départ, car la quantité d'énergie dépensée pour cette excitation est négligeable devant la quantité de travail que fournit le phénomène lui-même.

Nous avons vu que le *premier principe* affirmait la constance de la quantité d'énergie interne contenue dans un quelconque système isolé, l'équivalence des différentes formes d'énergie et la dépendance des variations de l'énergie interne du système de la quantité

de chaleur reçue et de travail fourni. De plus, le premier principe ne détermine pas le caractère, la possibilité et le sens des processus au cours desquels a lieu, ou peut avoir lieu, telle ou telle transformation de l'énergie.

Le *deuxième principe* caractérise avant tout les processus qui, à une température, une pression, une concentration, etc., données, peuvent s'effectuer *spontanément* dans le système considéré (c'est-à-dire *sans dépense d'énergie extérieure*), il détermine aussi la quantité de travail qui peut être effectué et les limites du déroulement spontané des processus, c'est-à-dire l'état d'équilibre dans les conditions données.

Le deuxième principe permet de définir les conditions ambiantes nécessaires pour que le phénomène considéré se déroule dans le sens désiré et jusqu'à un point donné. Pour les processus exigeant un apport extérieur de travail, ce principe prévoit la quantité d'énergie indispensable à leur déroulement et établit la relation entre cette quantité et les conditions extérieures.

Tout cela est très important tant pour la solution des problèmes théoriques de la chimie physique que pour celle des problèmes pratiques.

A la différence du premier principe de la thermodynamique, le deuxième principe a un domaine d'application assez limité. C'est un principe de nature *statistique* ; aussi ne concerne-t-il que les systèmes constitués d'un grand nombre de particules, c'est-à-dire les systèmes dont le comportement peut être régi par les lois de la statistique.

§ 75. Possibilité et sens des processus spontanés. Il existe deux méthodes thermodynamiques d'examen de ces questions, qui sont d'ailleurs très étroitement liées. La *première méthode* est fondée sur le fait que les valeurs des diverses formes de l'énergie ou de ses transformations peuvent être considérées, au même titre que la quantité de travail (cf. § 66), comme un produit de deux grandeurs : le *facteur d'intensité* et le *facteur de capacité* (ou *d'extension*). Le facteur d'intensité caractérise la tension ou le potentiel d'une forme donnée d'énergie comme la pression d'un gaz, la température d'un corps, le potentiel d'une charge électrique. Les facteurs d'intensité sont caractérisés par le fait qu'ils ne dépendent pas de la quantité de substance, de la quantité d'électricité, du volume, etc. Ces dernières grandeurs sont des facteurs de capacité. *La possibilité, le sens et les limites des processus spontanés de transmission de l'énergie ou de passage d'une substance d'une partie du système à l'autre ne dépendent que du rapport des facteurs d'intensité.*

On avait déterminé depuis longtemps par voie empirique le critère qui conditionne la possibilité et les limites du déroulement

spontané de certains processus particuliers. Ainsi, nous nous rendons bien compte que la chaleur ne peut être transmise spontanément que d'un corps plus chaud à un corps plus froid et que la température du premier corps baisse tandis que celle du second s'élève; nous savons aussi que cet échange s'effectue spontanément jusqu'au moment où les températures des deux corps deviennent égales.

Prenons un autre exemple. Quand on réunit deux récipients contenant un gaz quelconque, le passage spontané du gaz d'un récipient à l'autre n'est possible que si ses pressions dans les deux récipients sont différentes. Le gaz passera du récipient où la pression était la plus forte dans celui où elle était la plus faible, tant que les pressions dans les deux récipients ne s'égalisent.

Un autre exemple bien connu est le mélange spontané des gaz qui se prolonge jusqu'à ce que les pressions partielles de chacun des gaz composants soient identiques dans le volume donné.

Ainsi, il existe pour chacun des phénomènes que nous venons de considérer un certain critère qui détermine la direction du déroulement spontané et les limites de ce dernier (c'est-à-dire l'état d'équilibre). Pour les échanges thermiques, ce critère est la température; pour le transvasement des gaz, c'est la pression. Comme on le voit, tous ces critères sont des facteurs d'intensité. Il existe des critères correspondants pour tous les autres processus se déroulant entre les diverses parties d'un système.

Par conséquent, cette méthode peut être exprimée par la proposition suivante: *les processus d'interaction entre les différentes parties d'un système ne peuvent s'effectuer spontanément que dans le sens d'une égalisation du facteur d'intensité* (température, pression, potentiel électrique, potentiel chimique, etc.) *dans toutes les parties du système*; *l'état qui correspond à cette égalisation est un état limite pour le déroulement spontané du processus dans les conditions données. C'est donc la condition d'équilibre.*

Cette méthode est inapplicable aux systèmes homogènes ou, plus généralement, aux processus dont le déroulement ne résulte pas d'une hétérogénéité du système; elle ne s'applique pas, en particulier, aux réactions chimiques homogènes.

La *seconde méthode* est plus générale, elle s'applique aussi aux processus ayant lieu dans des systèmes homogènes. Elle s'énonce de la façon suivante: *tout système thermodynamique a, dans des conditions données, un critère général qui conditionne la possibilité, le sens et les limites des processus thermodynamiques spontanés dont il est le siège.* Dans d'autres conditions il y a d'autres critères similaires. Ces critères sont certains paramètres thermodynamiques du système en entier et des substances qui le forment. Pour les *systèmes isolés*, par exemple, le rôle de critère est tenu par le paramètre thermodynamique appelé *entropie* S (cf. cours de physique).

Le deuxième principe de la thermodynamique établit que *dans les systèmes isolés, le déroulement spontané est le fait de seuls processus pendant lesquels l'entropie du système s'accroît. Ces processus se poursuivent spontanément jusqu'à ce que l'état correspondant au maximum de l'entropie du système, dans les conditions considérées, soit atteint.*

Tous les exemples examinés plus haut (échanges thermiques, transvasements des gaz) satisfont à ce principe et constituent autant de cas particuliers des processus possibles. Ainsi, le passage de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid s'accompagne d'une augmentation de l'entropie totale des corps en interaction; cette entropie atteint son maximum quand les températures des deux corps s'égalisent. De même, l'entropie augmente lors des transvasements et du mélange des gaz.

Tout ce qui précède ne signifie nullement que la réalisation de ces processus dans la direction inverse est impossible; seulement, ces processus inverses ne peuvent pas avoir lieu spontanément et leur déroulement exige une dépense d'énergie extérieure. Nous pouvons faire passer la chaleur d'un corps à l'autre, même si ces corps sont à des températures égales à l'origine. Il est également possible de transmettre la chaleur du corps le plus froid au corps le plus chaud (ce qui augmente encore plus l'écart des températures), comme c'est le cas dans les machines frigorifiques par exemple. Le déroulement de ces processus exige un *apport d'énergie* extérieure d'autant plus important que la quantité de chaleur transportée et la différence de températures des corps sont grandes.

D'autre part, les systèmes qui sont le siège de processus se déroulant dans le sens direct peuvent fournir un travail susceptible d'être utilisé à l'extérieur.

Tout cela est vrai pour les phénomènes chimiques. L'interaction de l'hydrogène et de l'oxygène avec formation d'eau peut avoir lieu spontanément et cette réaction peut fournir un certain travail. Mais en dépensant du travail, par électrolyse par exemple, on peut réaliser la réaction inverse: la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène. De même, d'autres réactions chimiques dont les paramètres thermodynamiques sont tels qu'elles ne peuvent pas avoir lieu spontanément dans les conditions considérées, sont réalisées en dépensant un travail de l'extérieur. Dans la majorité des cas cela est atteint par électrolyse, par décharge électrique dans les gaz, par action de la lumière ou par une augmentation de la pression (les conditions du déroulement de la réaction changent en conséquence). Parmi ces processus, on peut citer la photosynthèse dans les plantes, l'obtention du sodium et du chlore par électrolyse du chlorure de sodium fondu, la production par électrolyse de l'aluminium à partir de la bauxite, la synthèse de l'ammoniac sous pression élevée, etc.

Il convient de faire encore une remarque de caractère général. Le déroulement de tout processus physique ou chimique et sa vitesse sont déterminés par la relation entre l'action de deux facteurs: la « force motrice » du processus (qui est, par exemple, la différence de températures dans le processus d'échange thermique) et la résistance interne du système ou l'opposition au déroulement du processus des facteurs extérieurs. La vitesse du processus dépend de cette résistance *. Dans ce chapitre, nous n'examinerons pas celle-ci. Une méthode d'étude purement thermodynamique ne permet pas de déterminer si un processus aura effectivement lieu et quelle sera sa vitesse. Elle ne donne de réponse qu'à la question suivante: un *processus donné est-il possible en l'absence de toute résistance*? Ainsi, par exemple, nous avons vu plus haut que le passage de la chaleur ne pouvait se faire spontanément que du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. Toutefois pour que ce processus ait lieu, il faut que ces corps soient mis en contact ou, au moins, qu'ils ne soient pas séparés par une couche importante d'isolant thermique. Plus l'isolation thermique, qui dans ce cas constitue une résistance au processus, sera efficiente, moins la vitesse de ce dernier sera grande; pratiquement, il peut ne pas avoir du tout de processus pour une isolation suffisante. Le choix définitif des conditions du déroulement d'un processus doit être fait en tenant compte de leur influence tant sur les paramètres thermodynamiques que sur la vitesse du processus ** (cf. à propos de la vitesse des réactions chimiques Chapitre XIV).

§ 76. Nature statistique du deuxième principe de la thermodynamique. Le premier principe de la thermodynamique s'applique tant aux systèmes usuels, constitués d'un grand nombre de particules, qu'à ceux composés d'un petit nombre de particules et aux particules individuelles. En revanche, le deuxième principe de nature statistique n'est valable que pour des systèmes comprenant un nombre de particules suffisant pour que les lois statistiques s'appliquent avec rigueur. Quand on considère des systèmes ne comprenant pas un très grand nombre de particules, les prévisions du deuxième principe ne sont pas tout à fait exactes. Ce principe ne s'applique pas aux systèmes ayant un petit nombre de particules.

* Tout corps se trouvant sur un plan incliné peut descendre la pente spontanément, et non la remonter. Mais il dépend également du frottement qui s'oppose au mouvement que le corps descend vraiment ou non, avec une vitesse plus ou moins grande.

** Parallèlement aux méthodes statistiques, certains concepts et certaines relations thermodynamiques s'appliquent fructueusement à l'étude des vitesses des processus.

Le caractère statistique du deuxième principe a été explicité à la fin du XIXe siècle par les travaux de L. Boltzmann, J. Gibbs, N. Pirogov et M. Smoloukhovski.

La théorie cinétique des gaz établit que les concepts de température ou de pression, qui jouent un rôle fondamental en thermodynamique, sont des notions essentiellement statistiques, c'est-à-dire qu'elles sont l'expression de certaines propriétés qui résultent de l'action simultanée d'un très grand nombre de particules. La température est déterminée par l'énergie cinétique moyenne de translation, quoique l'énergie cinétique des particules individuelles puisse s'en écarter notablement. De même, la pression d'un gaz est un effet résultant des chocs des molécules contre les parois d'un récipient; sa valeur est moyenne pour un grand nombre de molécules qui ont, au moment du choc, des quantités de mouvement très diverses et dont les angles d'impact sont absolument quelconques. Une grandeur comme la densité est, elle aussi, de nature statistique.

A l'heure actuelle, il est impossible de décrire, à l'aide des lois usuelles de la mécanique, des systèmes composés d'un très grand nombre de particules. Mais la théorie des probabilités, dont les lois combinées à celles de la mécanique constituent la mécanique statistique, permet de déterminer, pour un système, la plus ou moins grande probabilité d'un état donné. Ces systèmes sont assez rigoureusement décrits par les lois de la théorie des probabilités, et les écarts sont tellement improbables qu'on peut les considérer comme pratiquement impossibles.

Le deuxième principe de la thermodynamique établit, à ce point de vue, un critère de plus ou moins grande probabilité des états que l'on compare; il prévoit que dans un système constitué d'un grand nombre de particules, seuls sont spontanés les passages d'un état moins probable à un état plus probable.

Ainsi, la possibilité du passage spontané de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid et l'impossibilité d'un processus inverse spontané s'expliquent comme suit. Si dans un système constitué de deux corps à des températures différentes, l'énergie cinétique moyenne des molécules de l'un des corps est supérieure à celle des molécules de l'autre, les collisions désordonnées entre molécules aboutiront, en définitive, à une répartition égale de l'énergie cinétique moyenne, dans tous les éléments de volume, ce qui correspond à l'égalisation des températures. Le processus inverse supposerait que les molécules douées d'une énergie cinétique plus grande, c'est-à-dire les molécules « les plus chaudes », se groupent dans une région privilégiée du système, tandis que les molécules « les plus froides » se rassemblent dans une autre partie; c'est évidemment tout à fait improbable et, par conséquent, impossible.

La possibilité d'un mélange spontané de deux gaz et l'impossibilité de leur séparation spontanée s'expliquent, elles aussi, par la nature statistique de ces phénomènes. Supposons que deux parties d'un récipient séparées par une paroi contiennent deux gaz différents à la même température et à la même pression. Quand on enlève la paroi, le processus de diffusion réciproque commence. Il aboutit au mélange complet des deux gaz (nous supposons les gaz à des pressions usuelles). Ce processus se déroule spontanément et il est accompagné d'une augmentation de l'entropie du système. Le système passe d'un état moins probable (correspondant au groupement des molécules de chaque sorte dans une partie distincte du récipient) à un état plus probable (où les molécules de chaque sorte se répartissent uniformément dans tout le volume). Il est évident que le processus inverse, qui conduirait au regroupement de toutes les molécules d'une sorte donnée dans une partie du volume et de toutes celles de l'autre sorte dans l'autre partie, est tellement peu probable qu'on peut le considérer comme impossible.

Toutes ces conclusions sont caduques si l'on a affaire à un petit nombre de particules.

Examinons l'exemple précédent, mais pour un petit nombre de particules. Supposons que chacune des parties du récipient contient deux molécules (identiques dans une même partie). Dans ce cas, on ne saurait considérer que la probabilité de réaliser une répartition non uniforme des molécules de chaque sorte soit négligeable quand on enlève la paroi. Même après qu'une répartition uniforme des molécules est atteinte, un moment peut survenir où les deux molécules d'une sorte se retrouvent dans une partie du récipient, et les deux molécules de l'autre sorte dans l'autre partie.

Dans les cas intermédiaires (c'est-à-dire quand les systèmes ne comprennent pas un assez grand nombre de molécules pour que des considérations statistiques leur soient applicables en qualité de lois), les prévisions du deuxième principe de la thermodynamique, tout en rendant assez bien compte pour l'essentiel de leur comportement, ne sont plus rigoureuses et on constate de nombreux écarts (*fluctuations*) à des instants distincts. Ceux-ci sont d'autant plus probables que le système contient moins de particules. Ainsi, la densité d'un gaz donné dans des conditions extérieures invariables est une grandeur constante pour les systèmes usuels. Mais si on isole par la pensée de très petits éléments de volume ne contenant pas un grand nombre de particules, les densités dans ces éléments s'écarteront, à un instant ou à un autre, de la valeur moyenne (fluctuations de la densité). Ces fluctuations seront d'autant plus fréquentes et importantes que l'élément de volume considéré est plus petit, c'est-à-dire qu'il y aura moins de particules dans ce volume.

§ 77. Différentes formulations du deuxième principe de la thermodynamique. Le deuxième principe de la thermodynamique est établi, tout comme le premier, comme un postulat fondé sur les données expérimentales. Sa validité repose sur le fait que ni lui-même ni aucune de ses déductions ne se sont jamais trouvés en contradiction avec les propriétés des systèmes thermodynamiques. Le deuxième principe a été exposé dans les travaux de Clausius (1850) et de Thomson (1851). Plusieurs formulations, équivalentes en principe, en sont possibles.

On peut prendre pour postulat fondamental la proposition suivante:

> *la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid à un corps plus chaud,*

qui fut énoncée, sous une forme quelque peu différente, par Mikhaïl Lomonossov en 1747.

On peut encore postuler

> *qu'un processus qui aurait pour unique résultat la transformation de la chaleur en travail est impossible*

ou encore

> *qu'il n'est pas possible de construire une machine* (en mouvement perpétuel de seconde espèce) *telle que toute son activité se borne à produire un travail en refroidissant de façon correspondante une source de chaleur* *.

Il convient d'expliciter le sens de ces propositions. En général, la transformation de la chaleur en travail est possible. Le passage de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid peut produire un travail, puisque ce passage peut être spontané. Ceci est réalisé dans n'importe quelle machine thermique [qui produit du travail à partir de la chaleur fournie par un corps quelconque (*source chaude*)]. Mais dans ce cas (fig. 66), toute la chaleur q_1 reçue par la machine n'est pas transformée en travail, seule une fraction de celle-ci $A = q_1 - q_2$ subit cette transformation. L'autre fraction de la chaleur q_2 passe dans le corps ayant une température plus basse (*source froide*). Ainsi, le fonctionnement d'une telle machine ne se solde pas seulement par l'emprunt d'une certaine quantité de chaleur q_1 à la source chaude et la fourniture d'un travail A, mais aussi par la transmission simultanée d'une quantité de chaleur q_2 à la source froide. Si ce fait n'était pas inévitable, il serait possible d'utiliser, pour produire du travail, les énormes réserves naturelles d'énergie, comme l'eau des océans par exemple. La nécessité de disposer d'une source froide dont la température serait

* Cette proposition est souvent formulée sous une autre forme: *il est impossible de réaliser un moteur alternatif tel que le travail qu'il fournit provienne seulement du refroidissement d'une source de chaleur sans que le processus ne s'accompagne de modifications de l'état des autres corps.*

inférieure à celle de l'eau de l'océan constitue un obstacle infranchissable.

Le rapport du travail produit A à la quantité de chaleur q_1 empruntée par la machine à la source chaude,

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \qquad \text{(VII, 1)}$$

s'appelle le *rendement*. En recourant à cette grandeur on peut donner l'énoncé suivant du second principe:

la valeur du rendement maximal d'une machine thermique ne dépend pas de la nature ou de la forme des corps et des substances que cette machine met en jeu; elle ne dépend que de la température de la source chaude et de la source froide.

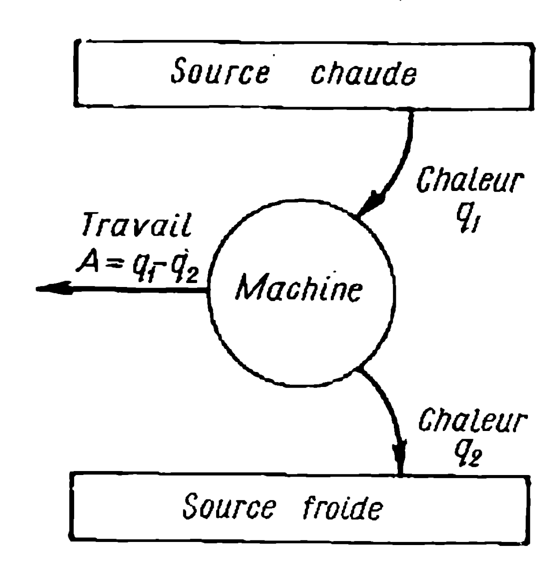


Fig. 66. Schéma de la transformation de la chaleur en travail

Le deuxième principe de la thermodynamique permet d'établir tout à fait rigoureusement que le rendement d'un cycle thermodynamique élémentaire est égal à

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Il est déterminé de façon univoque par les températures de la source chaude et de la source froide; il ne dépend pas de la nature de la substance. A l'aide de cette relation on peut, comme l'a montré W. Thomson (Kelvin), construire une échelle des températures ne dépendant pas des propriétés thermométriques d'une substance particulière. Cette échelle coïncide pratiquement avec celle utilisée pour les lois des gaz parfaits.

Par suite de la décision de la X[e] Conférence générale des poids et mesures (1954), l'échelle thermodynamique internationale est déterminée à l'aide du point triple de l'eau (§ 90). Ce repère fondamental correspond à 273,16 °K.

Cela signifie que chaque degré de cette échelle est égal à $\frac{1}{273,16}$ de l'intervalle entre le zéro absolu et le point triple. La température exprimée dans l'échelle thermodynamique, quand on la compte à partir du zéro absolu, est appelée température absolue ou température exprimée en °K (degré Kelvin) ; on la désigne par la lettre T. Si on part de la température de fusion de la glace, égale à 273,15 °K, les températures sont exprimées en °C (degré Celsius) et désignées par t; de plus,

$$t\ °\mathrm{C} = T\ °\mathrm{K} - 273{,}15$$

(décision de la XI[e] Conférence générale de 1960).

A côté de l'échelle thermodynamique, on utilise aussi l'échelle pratique. Elle est déterminée par une série de points de repère correspondant à diverses températures (température de fusion de la glace, de l'argent, de l'or, température d'ébullition normale de l'oxygène, de l'eau, du soufre). Le degré y est égal à 1/100[e] de l'intervalle entre les points de fusion de la glace (0 °C) et d'ébullition de l'eau (100 °C), ces points étant définis à la pression ordinaire et pour de l'eau ayant une composition isotopique normale. La grandeur d'un degré de cette échelle coïncide pratiquement avec celle d'un degré de l'échelle thermodynamique. Si on part du point de fusion de la glace la température est exprimée en °C et désignée par t, tandis qu'en comptant à partir du zéro absolu, on a la température absolue ou température exprimée en °K. On la désigne par T et

$$T\ °\mathrm{K} = t\ °\mathrm{C} + 273{,}15$$

La température du point triple de l'eau est égale dans cette échelle à +0,01 °C. Comme les valeurs numériques de la température exprimée dans les deux échelles sont confondues pour les mesures d'une précision usuelle, il est nécessaire d'indiquer l'échelle employée seulement dans les cas où cela s'impose. Dans les travaux expérimentaux, on se sert habituellement de l'échelle pratique.

§ 78. Entropie. La chaleur, comme le travail, peut être définie par deux grandeurs, le facteur d'intensité et le facteur de capacité (cf. p. 167). La température est le facteur d'intensité dans les processus d'échanges thermiques, puisque la possibilité et la direction d'un passage spontané de la chaleur d'un corps à l'autre ne dépendent que du rapport de leurs températures. Pour les processus se déroulant à température constante, la quantité de chaleur échangée q est égale au produit du facteur d'intensité (température T) par le facteur de capacité qui peut être, bien sûr, exprimé par la grandeur q/T (on appelle cette grandeur *chaleur réduite*). Pour les processus réversibles, cette expression ne dépend pas du chemin de la transformation, elle est entièrement déterminée par la donnée de l'état initial et de l'état final du système.

Au milieu du XIX[e] siècle Clausius montra, en s'appuyant sur le second principe de la thermodynamique, qu'il existait une grandeur (une fonction thermodynamique) qui jouait un rôle de fonction d'état et dont la variation était égale à la chaleur réduite du processus pour les transformations isothermes réversibles. Cette grandeur est appelée *entropie*, on la désigne par la lettre S. D'après ce qui précède, on a pour un processus d'échange de chaleur isother-

mique réversible:

$$\Delta S = \frac{q}{T} \qquad \text{(VII, 2)}$$

et pour une quantité infiniment petite de chaleur δq, on a

$$dS = \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII, 3)}$$

L'entropie est une fonction d'état; par conséquent, une variation infiniment petite s'exprime par la différentielle totale dS. *Dans un processus quelconque, la variation de l'entropie ne dépend que des états initial et final et ne dépend pas des étapes intermédiaires.*

Quand on passe d'un certain état 1 à un état 2, la variation de l'entropie ΔS est déterminée par l'équation

$$\Delta S = S_2 - S_1 \qquad \text{(VII, 4)}$$

Nous voyons que dans l'équation du premier principe, (VI, 10),

$$\delta q = dU + \delta A$$

δq et δA ne sont pas des différentielles totales. En divisant cette expression par T, nous obtiendrons, pour les *processus réversibles*:

$$\frac{\delta q}{T} = dS = \frac{dU + \delta A}{T} \qquad \text{(VII, 5)}$$

où dS est une différentielle totale. Par conséquent, la température absolue est un diviseur d'intégration pour l'équation (VI, 10). On tire de (VII, 5):

$$dU = T\,dS - \delta A \qquad \text{(VII, 6)}$$

Cette équation est l'expression analytique du premier et du deuxième principe, appliqués aux processus *réversibles*. Comme dU et dS sont des différentielles totales, δA ne dépend pas ici (c'est-à-dire dans le cas des processus réversibles) des étapes intermédiaires.

ΔS est déterminé le plus simplement pour les processus *isothermiques* réversibles. D'après l'équation (VII, 2), la *variation de l'entropie dans ces processus est égale à l'effet thermique du processus divisé par la température absolue*. Ainsi, sachant qu'à 0 °C la chaleur de fusion de la glace est L_f = 1436,3 cal/mole, on détermine aisément que la croissance de l'entropie lors de la fusion de la glace à cette température est:

$$\Delta S = \frac{1436{,}3}{273{,}15} = 5{,}2583 \text{ cal/degré·mole}$$

(Dans les ouvrages physico-chimiques, l'entropie est d'habitude exprimée en cal/degré·mole; on appelle cette unité *unité d'entropie* et on la désigne par u.e.)

§ 79. Les processus irréversibles. Ainsi qu'on l'a affirmé au § 66, les processus réversibles sont constitués par une série d'états d'équilibre. Le déroulement spontané d'un processus découle toujours de son irréversibilité. On appelle *irréversibles*, au sens thermodynamique, les processus tels que le système ne puisse revenir à son état initial sans que lui-même, ou le milieu extérieur, ne subisse quelque modification. Par exemple le passage de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid est un processus irréversible: on ne peut l'effectuer en sens inverse sans dépenser pour cela du travail.

On peut montrer facilement, pour certains processus irréversibles simples, que leur déroulement dans un système isolé s'accompagne d'une augmentation de l'entropie du système. Montrons par exemple que le passage de la chaleur d'un corps plus chaud vers un corps plus froid entraîne une augmentation de l'entropie.

Considérons le système isolé constitué de deux corps A et B à des températures différentes (T_A et T_B). Supposons que $T_A > T_B$. Mettons ces deux corps en contact et soit q la quantité de chaleur passant du corps A dans le corps B sans que le système subisse aucune autre modification. Supposons que cette quantité de chaleur q soit suffisamment petite pour que les températures des deux corps restent pratiquement invariables. Cet échange de chaleur a provoqué dans le corps A une variation de son entropie égale à $S_{2,A} - S_{1,A} = -\frac{q}{T_A}$; de même, dans le corps B, on a: $S_{2,B} - S_{1,B} = \frac{q}{T_B}$.

La variation totale de l'entropie du système est égale à la somme de ces variations, c'est-à-dire que

$$S_{2,A} - S_{1,A} + S_{2,B} - S_{1,B} = \frac{q}{T_B} - \frac{q}{T_A} = \frac{q\,(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

Puisque par hypothèse $T_A > T_B$, le second membre de cette équation et donc le premier membre sont positifs. Le premier membre peut s'écrire $(S_{2,A} + S_{2,B}) - (S_{1,A} + S_{1,B})$, ce qui signifie que la variation totale de l'entropie du système est égale à la différence de l'entropie du système après le déroulement du processus $(S_{2,A} + S_{2,B})$ et de son entropie $(S_{1,A} + S_{1,B})$ avant le processus. Par conséquent, le *passage de la chaleur d'un corps plus chaud à un corps plus froid entraîne, dans les systèmes isolés, une croissance de l'entropie du système.*

On peut montrer que le passage d'un gaz d'un récipient où il est soumis à une plus forte pression, vers un récipient où la pression est moins forte, ainsi que les autres processus irréversibles ayant lieu dans les systèmes isolés provoquent une croissance de leur entropie.

Le deuxième principe de la thermodynamique établit que dans tout cycle irréversible, on a:

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0 \qquad \text{(VII, 7)}$$

Toutefois ceci ne signifie pas que la variation totale de l'entropie d'un cycle irréversible ne peut pas être nulle. L'entropie est une fonction d'état et sa variation ne dépend pas des conditions de déroulement d'un processus ni, en particulier, du fait qu'il soit réversible. Si un système retourne à l'état initial, c'est-à-dire si le processus est cyclique, son entropie reprend sa valeur initiale, et donc la variation de l'entropie est nulle. Mais la chaleur de réaction dépend des conditions de son déroulement et l'inégalité (VII, 7) veut dire que l'inégalité (VII, 3) ne peut s'appliquer aux processus irréversibles et qu'elle doit, dans ce cas, être remplacée par l'inégalité

$$dS > \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII, 8)}$$

§ 80. Relations dans le cas général. Dans le cas général des processus réversibles et irréversibles, on peut lier les équations (VII, 3) et (VII, 8) par la relation *

$$dS \geqslant \frac{\delta q}{T} \qquad \text{(VII, 9)}$$

qui donne, si on la substitue dans (VI, 6):

$$dU \leqslant T\,dS - \delta A \qquad \text{(VII, 10)}$$

Dans ces relations, dU et dS ne dépendent pas du fait que le processus soit ou non réversible (U et S sont fonctions d'état), tandis que le travail δA en dépend. Le travail produit par le système est maximal (A_m) quand le processus est réversible. C'est dans ces conditions que l'inégalité (VII, 10) devient une égalité. Quand le processus est irréversible, le travail produit par le système est toujours plus petit ($A < A_m$). Le rapport $\frac{A}{A_m} \leqslant 1$ peut tenir lieu de mesure de l'irréversibilité du processus.

Si le travail est dépensé uniquement pour surmonter la pression extérieure (ou si celle-ci est la seule source de travail), on a $\delta A = pdV$. On tire alors de l'équation (VII, 10) :

$$\boxed{dU \leqslant T\,dS - pdV} \qquad \text{(VII, 11)}$$

En différentiant (VI, 1), on obtient:

$$dH = dU + pdV + VdP \qquad \text{(VII, 12)}$$

* Il convient de remarquer que pour les processus isothermiques, on peut tirer de (VII, 9) la relation

$$T\Delta S \geqslant q \qquad \text{(VII, 9a)}$$

Si on y substitue la valeur de dU, tirée de l'équation (VII, 11), on a, après simplification :

$$\boxed{dH \leqslant TdS + Vdp} \qquad \text{(VII, 13)}$$

Dans les relations de (VII, 9) à (VII, 13) l'égalité a lieu quand un équilibre est réalisé ou quand le processus est réversible; le signe d'inégalité correspond aux processus irréversibles.

Les relations (VII, 10) et (VII, 11) montrent que le *travail produit par un système est maximal* (A_m) *quand le processus est réversible.* Nous avons déjà abouti à une conclusion identique au § 67, dans le cas particulier de la détente des gaz parfaits.

On déduit de la relation (VII, 9) que lors des processus adiabatiques (c'est-à-dire quand $\delta q = 0$), la variation de l'entropie satisfait à la condition:

$$\boxed{dS \geqslant 0} \qquad \text{(VII, 14)}$$

Il s'ensuit que *dans un quelconque système isolé* (où ne peuvent avoir lieu que des processus adiabatiques), *l'entropie reste constante* ($dS = 0$) *quand s'y déroulent des processus réversibles. Elle augmente* ($dS > 0$) *lors de tout processus irréversible. Par conséquent, tout processus spontané se déroulant dans un système isolé entraîne une croissance de l'entropie.* Le processus s'effectue spontanément jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre, état qui correspond à la valeur maximale de l'entropie dans les conditions données; on doit avoir, quand l'équilibre est stable:

$$\left.\begin{aligned} dS &= 0 \\ d^2S &< 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 15)}$$

Il convient de souligner que cette importante conclusion n'est valable que pour les systèmes isolés, c'est-à-dire les systèmes où U et V restent constants et ceux où H et p sont invariables.

§ 81*. Entropie et probabilité thermodynamique d'un système. L'établissement de la nature statistique du deuxième principe a permis à Boltzmann de définir en 1896 la signification statistique de l'entropie.

On peut montrer que:

$$S = k \ln W \qquad \text{(VII, 16)}$$

où k est la constante de Boltzmann $\left(k = \frac{R}{N_0}\right)$ et W la probabilité thermodynamique d'un état donné du système.

Cette importante relation est à la base de la *thermodynamique statistique* contemporaine.

Le développement de la thermodynamique statistique a permis de calculer l'entropie des diverses substances à partir de données sur leur structure interne, caractérisant les mouvements des particules constituant une substance. La thermodynamique statistique montre que l'*entropie peut être considérée comme la somme des composantes correspondant aux différentes formes de mouvement des particules.* Il convient de grouper ces composantes suivant le mouvement des particules; on obtient ainsi l'entropie de translation des molécules S_{tr}, l'entropie de rotation des molécules S_{rot}, l'entropie de rotation des atomes et des groupes d'atomes intérieurs à la molécule $S_{rot\ int}$, l'entropie d'oscillation des atomes et des groupes d'atomes dans la molécule S_{osc}, l'entropie du mouvement des électrons $S_{él}$. Ainsi, on peut représenter l'entropie comme la somme de ses composantes * :

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{rot\ int} + S_{osc} + S_{él} \qquad \text{(VII, 17)}$$

De plus, certaines de ces composantes peuvent être considérées comme une somme de composantes particulières. Ainsi S_{osc} est la somme des composantes relatives aux différentes sortes d'oscillations.

L'entropie dépend de toutes les formes de mouvement des particules de la molécule. Pour toute substance donnée, l'entropie s'accroît lors de tout processus provoqué par le mouvement des particules (évaporation, fusion, dilatation d'un gaz, diffusion, etc.). L'entropie augmente aussi quand les liaisons interatomiques s'affaiblissent, ou quand la molécule se dissocie en atomes ou en groupes d'atomes. Au contraire, l'entropie décroît si les liaisons s'intensifient.

La thermodynamique statistique montre que non seulement l'entropie mais aussi les autres fonctions thermodynamiques, telles que U, H, F, G (cf. § 82), dépendent de la composition, des particularités de la structure interne et des conditions d'existence de la substance. En recourant à la méthode thermodynamique, nous tenons compte, dans ces fonctions, de toutes ces particularités sous forme d'ensemble (de somme), sans examiner comment telle ou telle particularité influe sur le processus donné; d'ailleurs l'état actuel de la science ne permet pas cet examen, même pour les processus les plus simples.

La thermodynamique statistique permet de calculer les valeurs des fonctions S_T, $H_T - H_0$, $G_T - H_0$, C_p et d'autres. Jusqu'à présent, de tels calculs n'étaient effectués que pour l'état gazeux

* Dans l'examen des processus chimiques usuels, on ne tient pas compte de l'entropie relative à l'état des noyaux atomiques (effet spinoriel) ni de l'entropie liée à l'effet isotopique.

et pour les substances à édifice moléculaire primitif, en partant des données expérimentales sur la structure des molécules (distances interatomiques, etc.) et sur les spectres. Leur caractère compliqué et laborieux limitait l'application de cette méthode. Cependant, le développement de la technique du calcul et l'emploi des calculatrices électroniques ont permis de surmonter ces difficultés si bien qu'aujourd'hui un grand nombre de données, tout particulièrement pour les températures élevées, sont obtenues par cette méthode-ci.

Une application sans réserve du deuxième principe peut conduire à une conclusion fondamentalement fausse. D'après ce principe, l'entropie ne subit pas de variation lors des processus réversibles dans un système isolé quelconque, tandis qu'elle augmente toujours pour des processus irréversibles. Ainsi, quand ceux-ci sont possibles, l'entropie du système ne peut que s'accroître et cette croissance doit s'accompagner d'une égalisation progressive de la température des diverses parties du système. Si on considère que l'Univers en entier est un système isolé (c'est-à-dire sans interaction avec un autre milieu), on peut conclure que la croissance de l'entropie doit en définitive conduire à une égalisation de la température des diverses parties de l'Univers. Ceci signifierait, de ce point de vue, l'impossibilité du déroulement de tout processus et la « mort thermique de l'Univers ». Une telle conclusion, formulée clairement pour la première fois par Clausius au milieu du XIX[e] siècle, pèche par idéalisme, car reconnaître la possibilité d'une fin de l'existence (c'est-à-dire d'une « mort ») de l'Univers c'est reconnaître sa création. Le caractère statistique du deuxième principe de la thermodynamique ne permet pas de le considérer comme universellement applicable à des systèmes de dimensions quelconques. Il est aussi illégitime d'affirmer que ce principe peut s'étendre à l'Univers en entier, car celui-ci est le siège de phénomènes énergétiques (comme les diverses transmutations nucléaires par exemple) inaccessibles à la méthode thermodynamique d'étude. Certains processus cosmiques donnent lieu non pas à une égalisation des températures mais, au contraire, à un accroissement de leur différence.

Au cours du siècle qui s'est écoulé après que Clausius eut formulé son hypothèse, l'inconsistance de cette dernière, à divers égards, a été établie par plusieurs savants (par M. Smoloukhovski et Van der Waals, en particulier). D'un point de vue philosophique plus large, l'idée de la mort thermique de l'Univers a été réfutée par Engels dans la *Dialectique de la Nature*.

§ 82. Les fonctions caractéristiques et les potentiels thermodynamiques. *Une fonction caractéristique est une fonction d'état du système, à l'aide de laquelle, ou de ses dérivées, on peut exprimer sous une forme explicite les propriétés thermodynamiques du système.* Les cinq fonctions caractéristiques les plus largement utilisées en thermodynamique sont les suivantes: 1) l'énergie de Gibbs; 2) l'énergie de Helmholtz; 3) l'énergie interne; 4) l'enthalpie; 5) l'entropie.

Les quatre premières fonctions sont des *potentiels thermodynamiques*. Toutefois, ce terme ne s'applique souvent, et dans un sens moins large, qu'aux énergies de Gibbs et de Helmholtz, et même seulement à la première.

On tire de l'équation (VII, 10), pour les processus à température constante et pour une variation finie, la relation

$$A \leqslant T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

ou

$$A \leqslant (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \qquad \text{(VII, 18)}$$

Comme plus haut, le signe de l'égalité s'applique au cas où le processus est réversible et il détermine, par conséquent, le travail maximal A_m. La dernière relation signifie que dans les processus isothermiques, le travail maximal A_m peut être considéré comme la différence des valeurs de la fonction ($U - TS$) à l'état initial et à l'état final du système.

La fonction ($U - TS$) joue un rôle important dans l'étude des équilibres des processus *isothermiques*. On l'appelle *énergie de Helmholtz* et on la désigne par F:

$$\boxed{F = U - TS} \qquad \text{(VII, 19)}$$

De plus, pour tout processus isothermique, on a:

$$\left.\begin{aligned} dF &= dU - TdS \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 20)}$$

et le travail maximal est dans ce cas:

$$A_m = -\Delta F \qquad \text{(VII, 21)}$$

La variation de l'entropie détermine, comme nous l'avons vu, le sens et la limite d'un processus spontané dans un *système isolé*. Parallèlement, notre nouvelle fonction détermine ces inconnues pour les systèmes se trouvant *à une température et à un volume constants*.

Une fonction voisine de l'énergie de Helmholtz est celle qui détermine le sens et la limite des processus spontanés ayant lieu dans les systèmes soumis *à des températures et des pressions constantes*. Cette fonction constitue l'*énergie de Gibbs* *. On la désigne par G; elle est déterminée par la relation

$$\boxed{G = H - TS} \qquad \text{(VII, 22)}$$

ou, ce qui revient au même, par

$$G = U - TS + pV \qquad \text{(VII, 23)}$$

ou encore par

$$G = F + pV \qquad \text{(VII,24)}$$

ce qui veut dire que G est reliée à la fonction F par une relation identique à celle qui relie l'enthalpie H à l'énergie interne U.

* On employait d'autres appellations et désignations de ces fonctions. Ainsi, on a souvent appelé l'énergie de Gibbs énergie libre (on a parfois ajouté « à pression constante »), potentiel isobare, enthalpie libre, ou encore fonction de Gibbs, et on l'a désignée par Z ou F. L'énergie de Helmholtz a également été appelée énergie libre ou potentiel isochore (A ou F).

On a pour un processus quelconque:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta (pV)$$

Si le processus est isobare, on obtient:

$$\boxed{\Delta G = \Delta F + p\Delta V} \qquad \text{(VII, 25)}$$

Et pour tout processus isothermique, on peut écrire:

$$\left.\begin{aligned} dG &= dH - TdS \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 26)}$$

On appelle *travail utile maximal* A'_m d'un processus isothermique la grandeur

$$A'_m = -\Delta G \qquad \text{(VII, 27)}$$

D'après les équations (VII, 21) et (VII, 25), on pose

$$\boxed{A'_m = A_m - p\Delta V} \qquad \text{(VII, 28)}$$

c'est-à-dire que le *travail utile maximal* A'_m *est égal au travail maximal* A_m *diminué du travail effectué contre la pression extérieure.*

Par suite de la complète analogie des propriétés de F et G, nous allons les étudier parallèlement.

Les différentielles totales de ces fonctions sont déterminées par les relations

$$dF = dU - TdS - SdT \qquad \text{(VII, 29)}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \qquad \text{(VII, 30)}$$

Remplaçons dans ces relations dU par sa valeur tirée de (VII, 11), nous obtenons:

$$\boxed{dF \leqslant -SdT - pdV} \qquad \text{(VII, 31)}$$

$$\boxed{dG \leqslant -SdT + Vdp} \qquad \text{(VII, 32)}$$

Comme précédemment, le signe d'égalité s'applique aux équilibres et aux processus réversibles, tandis que l'inégalité a lieu quand les processus sont irréversibles. Ces relations montrent que, pour le processus isochore isothermique, c'est-à-dire avec $dV = 0$ et $dT = 0$, on a:

$$dF \leqslant 0 \qquad \text{(VII, 33)}$$

et que pour le processus isobare isothermique *, c'est-à-dire pour $dp = 0$ et $dT = 0$, on a :

$$dG \leqslant 0 \tag{VII, 34}$$

Par conséquent :

Dans les systèmes qui se trouvent à température et à volume constants, seuls les processus qui sont accompagnés d'une diminution de F peuvent être spontanés, et leur limite, c'est-à-dire la condition de leur équilibre, est atteinte quand la valeur de la fonction F passe par un certain minimum dans les conditions données, ce qui est réalisé quand

$$\left.\begin{array}{r} dF = 0 \\ d^2F > 0 \end{array}\right\} \tag{VII, 35}$$

Dans les systèmes qui se trouvent à température et à pression constantes, seuls les processus qui sont accompagnés d'une diminution de G peuvent être spontanés, et leur limite, c'est-à-dire la condition de leur équilibre, est atteinte quand la valeur de la fonction G passe par un certain minimum dans les conditions données, ce qui est réalisé quand

$$\left.\begin{array}{r} dG = 0 \\ d^2G > 0 \end{array}\right\} \tag{VII, 36}$$

Tout cela ne signifie pas que les processus qui provoquent une augmentation de G ne peuvent se dérouler à température et à pression constantes. Mais de tels processus n'ont lieu que si le milieu extérieur fournit du travail, par exemple par l'intermédiaire de l'électrolyse ou de la décharge électrique dans les gaz (ce qui nécessite la dépense d'une certaine énergie électrique) ou sous l'influence de la lumière dans les réactions photochimiques. En particulier, c'est de cette façon que s'effectue la photosynthèse dans les plantes.

La possibilité d'un processus spontané et l'état d'équilibre d'un système se trouvant dans d'autres conditions sont déterminés par la variation des autres grandeurs thermodynamiques.

§ 83. Equilibre. *L'état d'équilibre d'un système est un état thermodynamique qui ne varie pas dans le temps et tel que cette invariance n'est pas conditionnée par le déroulement d'un processus extérieur quelconque.* Evidemment, l'invariance dans le temps correspond à des conditions extérieures constantes d'existence du système, puisqu'une modification de ces dernières peut dans telle ou telle mesure déplacer l'équilibre.

* Dans certains ouvrages, on ajoute qu'il est nécessaire que le système soit de plus *isolé*, ce qui est en l'occurrence parfaitement inutile.

L'état d'équilibre dépend toujours des conditions extérieures. Comme ces dernières ne peuvent rester indéfiniment constantes, l'équilibre est tôt ou tard déplacé ou rompu. Tout équilibre est *relatif* et *provisoire*. L'évolution particulière tend vers l'équilibre et l'évolution de l'ensemble détruit à nouveau cet équilibre.

Il existe différentes sortes des états d'équilibre. Nous nous arrêterons particulièrement à l'*équilibre stable*, le plus important pour notre sujet.

> *Tout état voisin d'un équilibre stable se révèle moins stable que lui et son établissement à partir de l'état d'équilibre stable requiert toujours la dépense d'un travail extérieur.*

Quand un équilibre stable est réalisé, toute action infiniment petite, compatible avec les conditions d'équilibre ne provoque qu'une modification infiniment petite de l'état du système. Elle ne peut provoquer un processus irréversible. Lorsque cette action ne s'exerce plus, le système tend à rétablir l'état initial.

L'équilibre stable est aussi caractérisé par le fait qu'on peut l'atteindre de deux côtés opposés.

La mécanique statistique établit que

> *l'état d'équilibre vers lequel tout système thermodynamique tend d'après le deuxième principe est l'état le plus probable dans les conditions données.*

L'équilibre stable est *dynamique* par nature. L'état d'équilibre se conserve dans le temps non par suite de l'absence ou de l'interruption d'un processus, mais par suite de son déroulement simultané dans deux directions opposées à des vitesses égales. C'est précisément cette *égalité des vitesses du processus direct et du processus inverse* qui est la cause de la conservation du système dans le temps (quand les conditions extérieures ne varient pas).

Par exemple, si un liquide s'évapore, les conditions extérieures ne variant pas, le nombre de molécules qui s'échappent du liquide dans l'unité de temps par unité de surface est constant. En revanche, le nombre de molécules qui se condensent dépend de la concentration de la vapeur, qui augmente à mesure que le liquide s'évapore. Avec l'élévation de la concentration de la vapeur, la vitesse du processus inverse se rapproche de celle du processus direct (fig. 67). Quand les deux vitesses sont égales, l'équilibre s'établit. A l'équilibre stable entre le liquide et sa vapeur, le nombre de molécules s'échappant du liquide par unité de temps est égal au nombre de molécules qui se transforment en liquide.

L'équilibre stable est aussi appelé *véritable équilibre*. Pour abréger, on dit souvent *équilibre* tout court. Dans cet ouvrage, on entend toujours équilibre stable par équilibre. Quand on parle d'*équilibre chimique*, il s'agit aussi de l'équilibre stable.

Revenons aux conditions d'équilibre et exprimons-les par la variation des fonctions caractéristiques. Considérons seulement l'une d'entre elles, l'énergie de Gibbs, puisque tous les raisonnements et toutes les déductions sont absolument analogues pour toutes les fonctions.

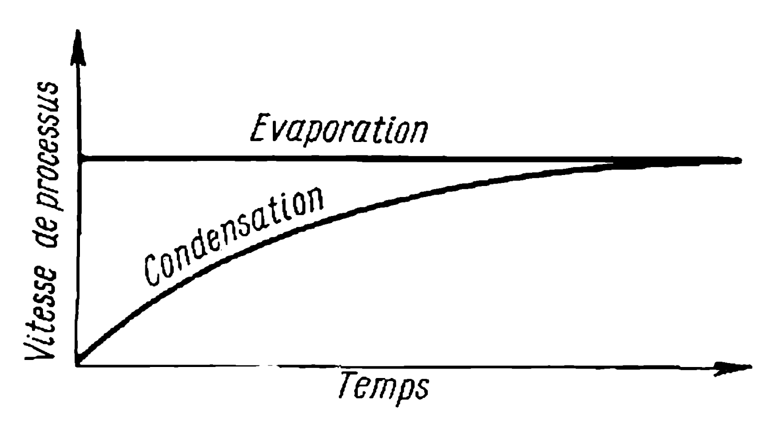


Fig. 67. Tendance vers l'équilibre lors de l'évaporation d'un liquide

Soit une courbe (fig. 68) qui représente G en fonction des variations arbitraires des conditions d'existence du système. La condition générale d'équilibre, déterminée par la relation $dG = 0$, est respectée en tous les points de maximum et de minimum, comme

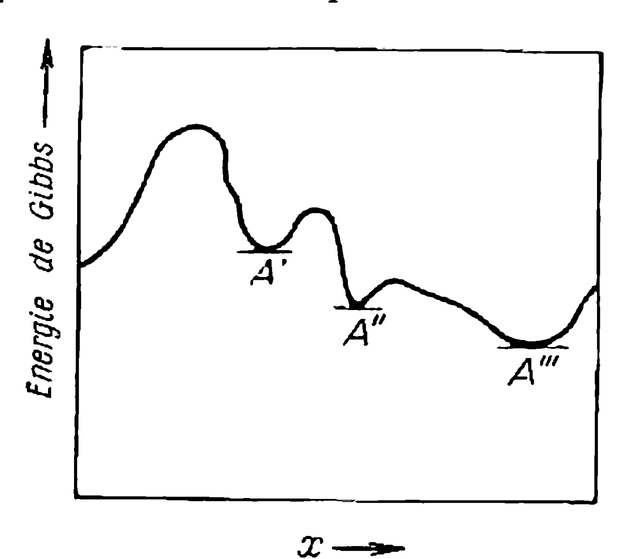


Fig. 68. Variation de l'énergie de Gibbs dans un processus

en témoignent les tangentes horizontales. La différence entre ces points est donnée par la valeur de la dérivée seconde qui est positive aux points de maximum ($d^2G > 0$) et négative aux points de minimum ($d^2G < 0$).

Les points de minimum de la courbe considérée correspondent à l'équilibre stable.

Les points de minimum (A', A'', A''') représentent des états d'équilibre *stable*, car tout écart infinitésimal de ces points entraîne

un accroissement de G, ce qui suppose une dépense de travail extérieur. Quand l'action perturbatrice cessera, le système tendra à revenir à l'état initial, car ce processus s'accompagnant d'une diminution de G s'effectue spontanément.

Ainsi, on peut ajouter une certaine quantité de solvant pur ou de solution plus diluée au système constitué par les cristaux d'une substance donnée et par sa solution saturée. La température et la pression restant constantes, cette opération abaissera la concentration de la solution. Il se produira une dissolution spontanée d'une quantité supplémentaire des cristaux jusqu'à ce que la solution ait la concentration initiale. Au contraire, si on ajoute une certaine quantité de solution sursaturée, on observera une cristallisation de la substance dissoute jusqu'à ce que la concentration de la solution revienne à sa valeur de départ.

Passons maintenant à l'examen des *divers degrés de stabilité des états d'équilibre*.

Les divers niveaux de la position du minimum (fig. 68) correspondent aux différents degrés de stabilité d'un système thermodynamique. L'état qui est représenté par le minimum le plus bas (A''') sera plus stable, au point de vue thermodynamique, que des états auxquels correspondent des positions plus élevées du minimum (A' et A''), et le passage de l'état A''' aux deux autres exigera une dépense de travail. Aussi l'état A''' est-il le plus stable dans les conditions d'existence données du système. Dans les états A' et A'', le système est doué d'une moindre stabilité thermodynamique.

Les degrés de stabilité des divers états peuvent être très différents dans les systèmes physico-chimiques. Les états correspondant à une faible *stabilité relative* sont dits *métastables*. Les vapeurs et les solutions sursaturées, les liquides surfondus constituent des exemples courants d'états métastables. Ces systèmes peuvent passer à un état plus stable sous l'influence de la perturbation la plus infime. Ainsi, on peut provoquer la cristallisation d'une substance en solution sursaturée en introduisant dans la solution un petit cristal de soluté.

Les substances dans un état métastable peuvent donner lieu à un véritable équilibre (dynamique) entre les diverses parties du système. Par exemple, l'eau surfondue est en équilibre dynamique avec sa vapeur saturée (à —15 °C, la pression de celle-ci est égale à 1,429 mm Hg). Mais, tout comme l'eau elle-même, cette vapeur est dans un état métastable puisqu'elle est sursaturée par rapport à la glace dont la pression de saturation de la vapeur est de 1,238 mm Hg à cette température. De tels équilibres sont dits, eux aussi, métastables.

Les corps solides peuvent, dans certaines conditions, se trouver dans des états ayant diverses stabilités thermodynamiques ; c'est

le cas des différentes formes cristallines. Pour chacune de ces formes, l'état qui correspond à un cristal parfait sera, à son tour, le plus stable. Les défauts de structure dus aux conditions de formation du cristal ou consécutives à des déformations sous l'action de forces mécaniques extérieures amoindrissent, dans une certaine mesure, cette stabilité, puisque l'apparition de ces défauts est liée à une dépense d'énergie et s'accompagne d'une croissance de l'entropie. De même, un corps cristallin pulvérisé, c'est-à-dire ayant une grande surface, est moins stable. Dans tous les cas semblables, la diminution de la stabilité est accompagnée d'un accroissement de l'énergie de Gibbs. Dans de tels états les substances ont une activité chimique plus grande et une stabilité chimique plus petite, une aptitude plus grande à changer de phase (une pression de vapeur saturée et une solubilité plus élevées). Il n'est possible d'obtenir spontanément une substance sous une forme ou dans un état assez actifs que si l'on part d'un état ayant une énergie de Gibbs encore plus élevée (c'est-à-dire un état encore plus actif dans les conditions données). Habituellement, de tels états sont le fait des solutions fortement sursaturées ou des liquides surfondus. Par ailleurs, ces substances peuvent être obtenues à l'aide de réactions chimiques s'effectuant dans des conditions suffisamment éloignées de celles de l'équilibre.

Souvent, des états relativement peu stables au sens thermodynamique se conservent assez longtemps, ce qui permet d'utiliser les substances qui se trouvent dans ces états. Ainsi, les oxydes de fer sont plus stables, dans les conditions usuelles, en présence d'oxygène, que le fer pur. Toutefois, ceci n'empêche pas d'utiliser le fer en présence de l'atmosphère, quoiqu'il se produise une perte de métal (rouille) et que le fer soit pyrophore dans certaines conditions (cf. note p. 352). De même, le gaz carbonique est plus stable dans les conditions usuelles que le charbon ou le graphite, ce qui ne fait pas obstacle à leur usage en présence d'oxygène, bien que, dans certains cas, le charbon puisse s'enflammer spontanément.

Cette conservation prolongée d'un état relativement moins stable est conditionnée par le fait que des facteurs de *caractère cinétique* s'opposent au passage à l'état le plus stable (cf. §§ 196 et 200).

Il ne faut pas croire que si la modification d'une substance, conduisant à des produits d'inégales stabilités, peut s'effectuer dans divers sens, ce sera toujours le sens menant à l'état le plus stable qui sera prépondérant. Le sens du processus est déterminé en premier lieu par le rapport des vitesses des processus parallèles et, dans la plupart des cas, cette vitesse dépend plus des facteurs cinétiques que des paramètres thermodynamiques. Aussi le processus conduit-il très souvent à la formation d'un produit qui, par sa stabilité thermodynamique, occupe une place intermédiaire entre les produits de départ et les produits les plus stables que

peut fournir l'interaction dans les conditions données. Ce phénomène a lieu dans les réactions chimiques et les transitions de phase, par exemple quand le corps dissous cristallise à partir d'une solution suffisamment sursaturée, la forme cristalline nouvelle étant métastable dans les conditions données.

§ 84. Quelques nouvelles notions et relations. La fig. 69 représente les liaisons entre les fonctions thermodynamiques les plus importantes, que nous avons introduites: l'enthalpie H, l'énergie interne U, la grandeur pV, l'énergie de Helmholtz F, l'énergie de

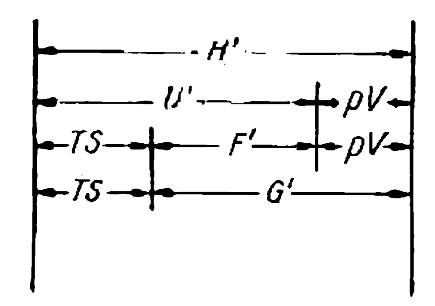


Fig. 69. Relation entre les fonctions thermodynamiques fondamentales

Gibbs G et la fonction TS. La grandeur TS est parfois appelée *énergie liée* *, quand on la considère, conformément à (VII, 19), comme la différence entre l'énergie interne et l'énergie libre du système ($TS = U - F$). L'énergie liée détermine la portion de l'énergie interne qui ne peut pas être transformée en travail lors d'un processus isothermique.

Nous ne pouvons pas, pour le moment, déterminer la valeur absolue de l'énergie interne U et, par conséquent, celles des fonctions H, F et G (ceci n'est pas vrai pour la fonction TS, cf. § 98). Les composantes indéterminées des fonctions U et H sont égales aux valeurs de celles-ci à 0 °K : U_0 et H_0. On peut montrer que les composantes indéterminées des fonctions F et G sont respectivement $F_0 = U_0$ et $G_0 = H_0$; de plus H_0 est pratiquement peu différent de U_0. La fig. 69 représente les valeurs de toutes les fonctions, déduction faite des constantes indéterminées correspondantes (ces valeurs sont marquées d'un accent pour éviter les confusions). Ainsi, nous avons:

$$\left.\begin{array}{ll} U'_T = U_T - U_0 & H'_T = H_T - H_0 \\ F'_T = F_T - F_0 & G'_T = G_T - G_0 \end{array}\right\} \qquad \text{(VII, 37)}$$

Admettons que $H_0 = U_0$, il en résulte:

$$U_0 = H_0 = F_0 = G_0$$

* Ici le facteur d'intensité est la température et le facteur de capacité l'entropie.

La présence de cette constante indéterminée ne se manifeste pas dans les résultats des calculs, car en pratique on ne se sert que des variations des fonctions et non de leurs valeurs absolues.

Déterminons les expressions des dérivées partielles des fonctions caractéristiques fondamentales.

On sait que pour toute fonction Φ des variables x, y et $z\ldots$, on peut mettre sa différentielle totale sous la forme:

$$d\Phi=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{y,z\ldots}dx+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)_{x,z\ldots}dy+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{x,y\ldots}dz+\ldots \quad \text{(VII, 38)}$$

où $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{y,z}$, $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)_{x,z}$, etc., sont des dérivées partielles de la fonction par rapport à la variable correspondante, les valeurs des autres variables restant constantes.

En considérant U comme une fonction de S et de V, et H comme une fonction de S et de p, on peut exprimer les différentielles totales sous la forme:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \text{(VII, 39)}$$

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad \text{(VII, 40)}$$

En tenant compte des équations (VII, 11) et (VII, 13), nous en déduisons:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V&=T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p\\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p&=T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V\end{aligned}\right\} \quad \text{(VII, 41)}$$

Ces relations explicitent le sens physique de ces dérivées partielles.

De même, si on considère F comme une fonction de T et de V, et G comme une fonction de T et de p, leurs différentielles totales s'écrivent:

$$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{dF}{dV}\right)_T dV \quad \text{(VII, 42)}$$

et

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{(VII, 43)}$$

En tenant compte des équations (VII, 31) et (VII, 32), on déduit que

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V&=-S \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p\\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p&=-S \qquad \left(\frac{\partial G}{dp}\right)_T=V\end{aligned}\right\} \quad \text{(VII, 44)}$$

Les relations (VII, 44) montrent que la variation de l'énergie de Helmholtz, à volume constant, en fonction de la température

est déterminée par l'entropie, tandis que sa variation, à température constante, en fonction du volume est déterminée par la pression. La variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température, quand la pression reste constante, est, elle aussi, déterminée par l'entropie, et sa variation en fonction de la pression, la température étant constante, est déterminée par le volume.

En remplaçant l'entropie dans les équations (VII, 19) et (VII, 22) par les dérivées du potentiel qui lui sont égales, nous obtenons les nouvelles relations

$$\left.\begin{aligned} F &= U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ G &= H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 45)}$$

En écrivant les équations (VII, 45) pour les états initial et final du système et en retranchant les premières des secondes, on obtient les expressions de la variation de ces fonctions après le déroulement d'un processus:

$$\left.\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U + T\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right)_V \\ \Delta G &= \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 46)}$$

Remplaçons dans (VII, 46) ΔF et ΔG par le travail maximal $-A_m$ et $-A'_m$, d'après (VII, 21) et (VII, 27). Nous pouvons écrire après les changements de signes qui s'imposent que

$$\left.\begin{aligned} \boxed{A_m = -\Delta U + T\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_V} \\ \boxed{A'_m = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_p} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 47)}$$

Les équations de (VII, 45) à (VII, 47) sont les équations de Gibbs-Helmholtz.

§ 85. Application du deuxième principe à la théorie des gaz parfaits. On peut établir * que l'*énergie interne des gaz parfaits ne dépend pas des variations de pression et de volume*, *mais qu'elle est*

* Quand la température d'un gaz parfait s'élève, la chaleur est exclusivement dépensée à accroître l'énergie cinétique de translation et de rotation des molécules et à intensifier le mouvement d'oscillation et la rotation interne des atomes constituant les molécules (§ 35). Toutes ces formes de mouvement ne dépendent pas de la pression du gaz, et à température constante leurs énergies sont invariables. Aussi la capacité calorifique d'un gaz donné ne dépend-elle pas de la pression. Il en résulte que l'énergie interne d'un gaz parfait reste invariable quand la pression varie.

déterminée seulement par la nature du gaz et la température, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{(VII, 48)}$$

On a, conformément à (VI, 16):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

On obtient, en intégrant cette équation entre T_1 et T_2, le volume étant constant:

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT \qquad \text{(VII, 49)}$$

Par une méthode analogue on établit qu'à pression constante:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT \qquad \text{(VII, 50)}$$

En combinant les équations (VI, 16) et (VII, 11), on aboutit, après une série de transformations, à l'expression suivante de l'entropie d'un gaz parfait:

$$S = k_S + R \ln V \qquad \text{(VII, 51)}$$

ou

$$S = k'_S - R \ln p \qquad \text{(VII, 52)}$$

où k_S et k'_S représentent les sommes des termes dont la valeur reste constante à température invariable. Numériquement k_S et k'_S sont égales à l'entropie d'une mole de gaz respectivement pour $V = 1$ et $p = 1$ atm à cette température.

Les équations (VII, 51) et (VII, 52) expriment la relation entre l'entropie d'une mole de gaz parfait, son volume et sa pression à température constante. Elles sont habituellement utilisées pour la détermination de la *variation* de l'entropie du gaz lors d'une détente ou d'une compression isothermique. Dans ce cas, les constantes k_S et k'_S s'éliminent et

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{(VII, 53)}$$

La variation de l'entropie est entièrement déterminée par les états initial et final du gaz. Le processus peut être réversible ou irréversible, il peut se dérouler avec absorption ou dégagement de chaleur, ou encore pour $q = 0$, cela n'influe pas sur la variation de l'entropie. Toutefois, $\Delta S = \frac{q}{T}$ (et par conséquent $q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = A_m$) seulement si le processus est *réversible* et isothermique.

Exemple. Soit à déterminer la variation de l'entropie d'une mole de gaz parfait quand son volume est réduit de 10 fois à température constante.

Solution. Ecrivons l'équation (VII, 53), en utilisant les logarithmes décimaux:

$$\Delta S = 2{,}303 R \log \frac{V_2}{V_1}$$

Le volume du gaz ayant été réduit de 10 fois, nous avons: $\frac{V_2}{V_1} = 0{,}1$ et, par conséquent, la variation de son entropie est $\Delta S = -2{,}303\ R = -4{,}576$ cal/degré·mole.

La combinaison des équations (VII, 51) et (VII, 19), d'une part, et (VII, 52) et (VII, 22), d'autre part, permet d'obtenir des

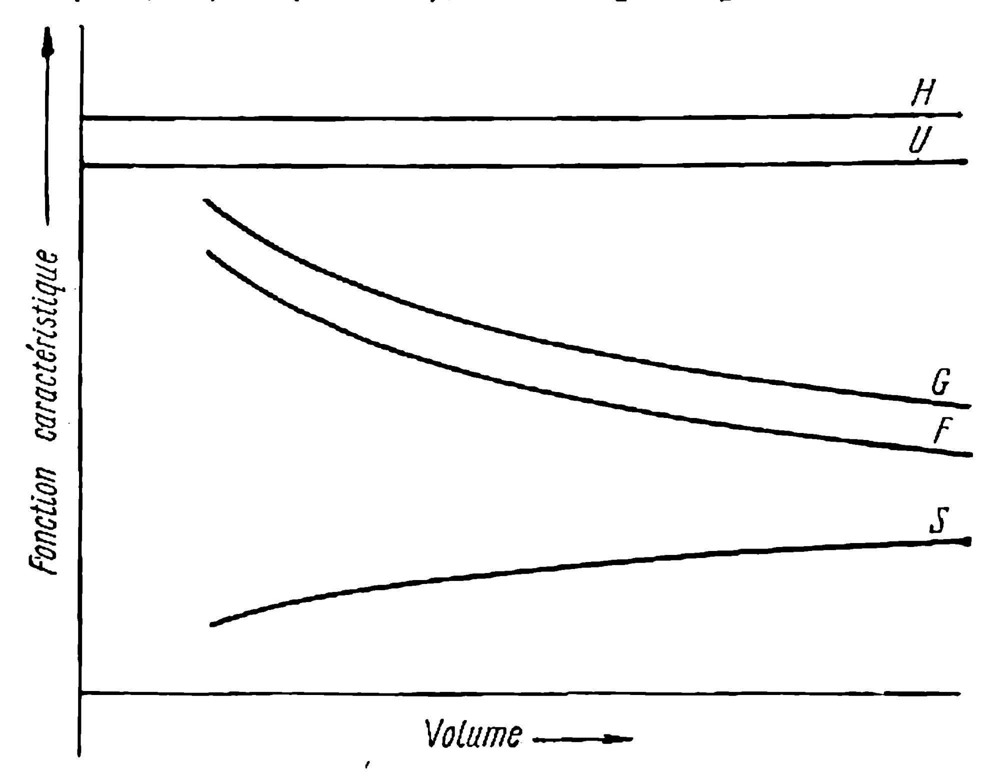


Fig. 70. Variation des fonctions caractéristiques d'un gaz parfait avec le volume (à température constante)

expressions analogues pour les deux potentiels isothermiques:

$$\left.\begin{aligned} F &= k_F - RT \ln V \\ G &= k_G + RT \ln p \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 54)}$$

où k_F et k_G désignent les sommes des termes invariables à température constante pour une quantité donnée d'un certain gaz.

La valeur numérique de k_G est égale à G pour une mole de gaz si $p = 1$ atm.

Les équations (VII, 51) et (VII, 54) montrent qu'à la différence de l'énergie interne et de l'enthalpie S, F et G dépendent de la pression pour un gaz parfait. La façon dont ces fonctions dépendent du

volume occupé par une mole de gaz, la température restant constante, est indiquée fig. 70.

Le travail maximal de la détente isothermique d'un gaz parfait passant d'une pression p_1 à une pression p_2 et d'un volume V_1 à un volume V_2 est déterminé par l'équation (VII, 54) sous la forme:

$$\left.\begin{aligned} A_{\mathrm{m}} &= -\Delta F = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ A'_{\mathrm{m}} &= -\Delta G = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 55)}$$

Ces équations coïncident avec (VI, 6) et (VI, 7). Puisqu'on a, pour un gaz parfait, $p_1V_1 = p_2V_2$, il en résulte, pour le processus considéré, que $\Delta G = \Delta F$.

Exemple. Soit à déterminer le travail maximal que peut mettre en œuvre une mole de gaz parfait dont le volume est réduit de deux fois à 20 °C.

Solution. Ecrivons l'équation (VII, 55) avec des logarithmes décimaux:

$$A_{\mathrm{m}} = 2,303RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

Nous avons donc

$$A_{\mathrm{m}} = -2,303 \cdot 1,987 \cdot 293,15 \cdot \log 2 = -403,78 \text{ cal/mole}$$

Quand on étudie des mélanges de gaz parfaits, de telles relations peuvent être établies pour chacun des gaz composants. Si les grandeurs relatives au $i^{\text{ème}}$ composant d'un mélange sont désignées par l'indice i, on peut écrire pour ce composant:

$$\overline{G}_i = k_{G_i} + RT \ln p_i \qquad \text{(VII, 56)}$$

où p_i est sa pression partielle dans le mélange et $\overline{G}_i$ l'énergie de Gibbs partielle d'une mole de composant i dans le mélange.

§ 86. Les notions fondamentales de la thermodynamique des gaz réels. Les relations fondamentales entre les propriétés thermodynamiques des gaz réels sont notablement plus complexes que celles que nous avons vues au § 85. L'énergie interne des gaz réels dépend de leur température et de leur volume.

Le fonctionnement de certaines machines frigorifiques est fondé sur la propriété des gaz réels de se refroidir, lors de leur détente, sans fournir de travail. Cette propriété porte le nom d'*effet Thomson-Joule*. Les équations (VII, 48) à (VII, 56) ne sont pas valables pour les gaz réels. Il faut utiliser pour ces gaz une équation d'état des gaz réels, par exemple l'équation de Van der Waals (III, 28), pour obtenir les expressions correspondantes des fonctions thermodynamiques, analogues à celles des gaz parfaits mais beaucoup plus compliquées.

Toutefois, il existe une méthode plus simple d'étude thermodynamique des gaz réels. Elle est fondée sur l'introduction de nouvelles grandeurs thermodynamiques: la *fugacité* et l'*activité*. Nous ne considérons ici que quelques grandeurs et notions fondamentales utilisées dans cette méthode, dont on peut trouver un exposé systématique dans les cours de thermodynamique chimique.

La fugacité d'un gaz (ou d'un composant d'un mélange gazeux) *est la grandeur qui est reliée aux différentes propriétés thermodynamiques de ce gaz de façon absolument équivalente à celle dont la pression d'un gaz parfait est liée à ces propriétés.* La fugacité dépend de la température et de la pression du gaz; dans le cas d'un mélange gazeux, elle dépend aussi de la composition du mélange. Pour exprimer la relation entre la fugacité et les propriétés d'un gaz dans un état quelconque, pur ou en mélange, il suffit de remplacer, dans les relations qui lient ces propriétés à la pression d'un gaz parfait, la pression par la fugacité (pour les processus isothermiques).

Si nous désignons la fugacité par f, nous pouvons écrire des équations analogues aux équations (VI, 51) à (VII, 56), par exemple:

$$\overline{G}_i = k_{G_i} + RT \ln f_i \qquad \text{(VII, 57)}$$

Dans l'examen des propriétés thermodynamiques des gaz réels on recourt souvent à la notion d'*état standard*, par rapport auquel il est possible de comparer les divers autres états du gaz donné (cf. p. 167). Prenons pour état standard l'état (hypothétique) du gaz tel que, à la même température et à la pression $p_i = 1$ atm, ce gaz réel ait les propriétés du gaz parfait. En indiquant par l'indice $^\circ$ les grandeurs relatives à l'état standard et en désignant par G_i° et f_i° les valeurs de l'énergie de Gibbs et de la fugacité rapportées à cet état, on peut exprimer k_{G_i} en fonction de ces valeurs:

$$k_{G_i} = \overline{G}_i^\circ - RT \ln f_i^\circ$$

L'équation (VII, 57) peut s'écrire:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \qquad \text{(VII, 58)}$$

Ainsi écrite, cette équation ne s'applique pas seulement à l'état gazeux. La grandeur G_i° s'appelle *valeur standard de l'énergie de Gibbs. La fugacité d'un gaz parfait est égale*, par définition, *à sa pression* (pression partielle dans le cas d'un mélange). Par conséquent, nous aurons pour les gaz $f_i^\circ = 1$ et l'équation (VII, 58) prend la forme:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^\circ + RT \ln f_i \qquad \text{(VII, 59)}$$

Le travail utile maximal que peut fournir la détente d'un gaz réel passant de la pression p_1 à la pression p_2 s'écrit :

$$A'_m = RT^2 \ln \frac{f_1}{f_2} \qquad \text{(VII, 60)}$$

Bien sûr, cette substitution de la fugacité à la pression serait sans intérêt si la possibilité de déterminer la fugacité n'était pas établie. Ces déterminations sont fondées sur ce que la fugacité peut être exprimée par diverses propriétés mesurables d'un gaz.

La relation suivante est très simple et suffisamment précise dans le domaine où les propriétés du gaz réel ne s'écartent pas trop de celles du gaz parfait (c'est-à-dire quand la pression n'est pas trop élevée) :

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{parf}}} \qquad \text{(VII, 61)}$$

où p est la pression réelle du gaz dans les conditions données et p_{parf} la pression que prévoit pour ce gaz à T et V donnés, l'équation d'état du gaz parfait.

La valeur de p_{parf} est donnée par la formule $p_{\text{parf}} = \frac{RT}{V}$. Le rapport $\frac{f}{p} = \frac{p}{p_{\text{parf}}} = \gamma$ s'appelle *coefficient d'activité* ou *coefficient de fugacité* du gaz (pour les gaz parfaits, $p = p_{\text{parf}}$ et, par conséquent, $\gamma = 1$). En l'utilisant, on peut écrire la relation (VII, 61) sous la forme :

$$f = \gamma p \qquad \text{(VII, 62)}$$

d'où, d'après (VII, 57), on tire :

$$\overline{G}_i = k_{G_i} + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i \qquad \text{(VII, 63)}$$

La fugacité et le coefficient d'activité d'un gaz rendent compte de l'action qu'exercent les variations de l'énergie interne et les variations de l'entropie, ayant lieu lors des modifications de la pression partielle d'un gaz donné dans le système considéré, sur $\overline{G}_i$. La valeur de l'activité est étroitement liée à la fugacité.

L'activité d'un gaz (ou d'un composant d'un mélange gazeux) est une grandeur telle que si on la substitue à la concentration dans les relations exprimant les diverses propriétés thermodynamiques du gaz parfait en fonction de sa concentration, ces relations deviennent applicables au gaz donné (ou à un composant donné d'un mélange gazeux). L'activité dépend de la température et de la pression du gaz ; dans le cas d'un mélange, elle dépend aussi de la composition de ce dernier. Ainsi, l'activité caractérise, en quelque sorte, la concentration active d'un gaz. On la désigne en général par a et on y recourt non

seulement dans l'étude des propriétés de l'état gazeux mais aussi dans celle des propriétés des autres états des corps.

Dans le cas général, l'activité peut être déterminée en fonction de la fugacité par la relation:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \qquad \text{(VII, 64)}$$

Comme $f_i^\circ = 1$ pour les gaz, leur activité est égale à leur fugacité, $a_i = f_i$. On prend l'activité égale à l'unité pour les liquides purs et les corps solides, quand leur état est tel qu'à la température donnée ils soient sous une pression de 1 atm. Pour un quelconque de leurs états, l'égalité (VI, 64) est applicable, et donc conformément à (VII, 58), on a:

$$G = G^\circ + RT \ln a \qquad \text{(VII, 65)}$$

L'activité est une grandeur sans dimension (sur l'activité des substances en solution, cf. §§ 117 et 159).

§ 87. Influence des modifications des conditions extérieures sur les équilibres. L'influence des variations de la température sur les équilibres thermodynamiques, dans le cas général, a été établie en 1880 par le savant russe A. Potylitsine. Quelques années plus tard, en 1884, cette influence a été exprimée sous une forme quantitative par Van't Hoff. Le Chatelier (1887) et Braun (1884 et 1887) formulèrent le principe général qui rendait compte de l'influence de la variation des *divers facteurs* sur l'état d'équilibre: la *loi du déplacement de l'équilibre*, appelée aussi *principe de Le Chatelier* qui s'énonce de la manière suivante:

Si un système en équilibre stable est soumis à une action extérieure qui modifie l'une quelconque des conditions déterminant l'état d'équilibre, ce système se déplace dans un sens tel qu'il en résulte une atténuation de l'influence de l'action extérieure et l'état d'équilibre sera déplacé dans le même sens.

L'état d'équilibre stable correspondant toujours à l'égalité des vitesses du processus direct et du processus inverse, on peut considérer que le déplacement de l'équilibre se produit dans les cas où la perturbation n'influe pas également sur les vitesses du processus direct et du processus inverse. Ce déséquilibre des vitesses aboutit à un déplacement de l'équilibre et au passage du système à un nouvel état d'équilibre, dans lequel les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse seront à nouveau égales, tout en se distinguant des vitesses initiales.

Etudions l'influence des variations des deux facteurs les plus importants qui déterminent la position d'équilibre: la température et la pression.

Considérons, par exemple, un système constitué d'azote, d'hydrogène et d'ammoniac se trouvant en équilibre chimique:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Etudions d'abord l'influence de la *variation de la température.* La formation de l'ammoniac est accompagnée d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique). Dans la réaction inverse, la chaleur est bien sûr absorbée (réaction endothermique). La température du

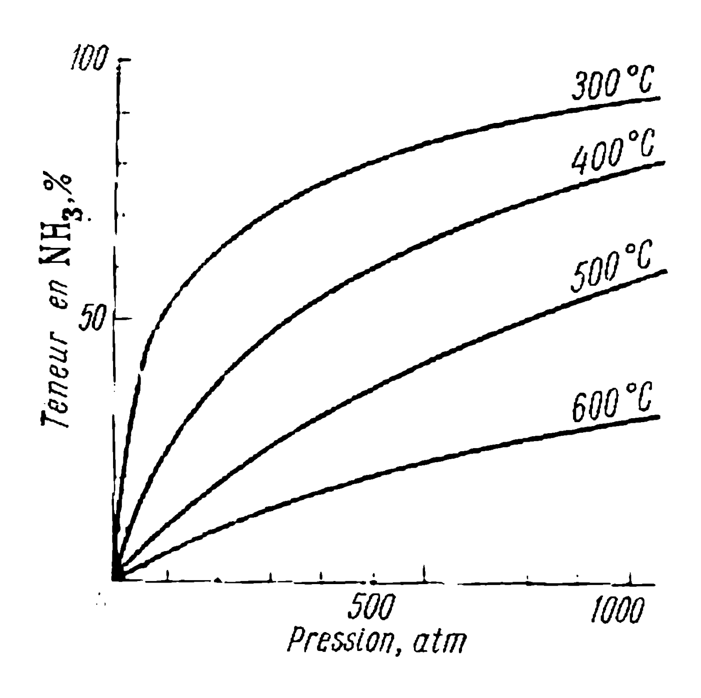


Fig. 71. Influence de la température et de la pression sur l'état d'équilibre dans la réaction de synthèse de l'ammoniac.

On a porté en ordonnées la teneur en ammoniac du mélange à l'équilibre contenant en outre de l'azote et de l'hydrogène (N_2 et H_2 sont entre eux comme 1:3)

système à l'équilibre ne peut être élevée que par un apport de chaleur extérieur. Cette action favorise la réaction qui implique l'*absorption de chaleur*, c'est-à-dire la dissociation de l'ammoniac (fig. 71). Ce déplacement de l'équilibre atténuera l'action du facteur extérieur. En effet, connaissant les capacités calorifiques de l'azote, de l'hydrogène et de l'ammoniac, nous pourrions pour une certaine quantité de leur mélange, de composition donnée et se trouvant en équilibre, calculer la quantité de chaleur qu'il faut fournir à ce système pour élever sa température de 100° par exemple. Toutefois, la réaction chimique (la dissociation de l'ammoniac) absorbera une partie de la chaleur fournie, et, en définitive, cette quantité de chaleur provoquera non une élévation de température de 100° mais une variation moindre.

Le phénomène indiqué se produit parce que l'élévation de la température n'accroît pas de façon égale les vitesses du processus direct et du processus inverse: la vitesse de la réaction endothermique croît plus vite. C'est pourquoi l'équilibre se déplace jusqu'à l'état où les vitesses des deux processus opposés s'égalisent. Quand

la température s'abaisse, l'équilibre se déplacera dans le sens d'une formation plus rapide de l'ammoniac.

Dans le cas général, l'influence de la variation de la température peut être exprimée de la façon suivante:

> *une augmentation de la température favorise toujours l'accumulation des substances dont la formation dans la réaction considérée est accompagnée d'une absorption de chaleur, c'est-à-dire qu'elle intensifie la réaction endothermique. L'abaissement de la température agit dans le sens opposé.*

Plus l'effet thermique du processus considéré est grand, plus le déplacement de l'équilibre sera important avec une variation de la température. Au contraire, dans les processus dont l'effet thermique est faible, le déplacement de l'équilibre en fonction de la température est insignifiant.

Examinons l'influence des *variations de la pression* pour la même réaction, en déterminant la façon dont l'équilibre se déplace quand la pression augmente. L'augmentation de la pression intensifie la réaction qui s'accompagne d'une diminution de volume, ce qui a pour effet d'atténuer l'influence de la perturbation.

La variation du volume dans les réactions gazeuses peut être définie de façon approchée, en considérant que les volumes d'une mole de divers gaz, à la même température et à la même pression, sont égaux. Dans notre réaction, une mole d'azote et trois moles d'hydrogène forment deux moles d'ammoniac, c'est-à-dire que le déroulement de la réaction dans le sens direct réduit le volume de moitié. Par conséquent, la réaction inverse est accompagnée de l'augmentation de volume correspondante. L'élévation de la pression à température constante et à quantité invariable de substances réagissantes ne peut être réalisée que par une compression du système, c'est-à-dire en réduisant son volume. Cette perturbation favorise la réaction qui implique une diminution du volume, c'est-à-dire, en l'occurrence, la formation de l'ammoniac. La baisse de la pression favorise au contraire la dissociation de l'ammoniac (cf. fig. 71).

Ce déplacement de l'équilibre atténuera l'effet de l'action perturbatrice extérieure. En effet, si un mélange gazeux se trouve dans les conditions où les lois des gaz parfaits lui sont applicables, il faudrait, pour doubler sa pression, réduire le volume de moitié (cela dans le cas où l'équilibre chimique n'est pas déplacé). Toutefois, le nombre total de moles de gaz diminue quand l'ammoniac se forme, si bien que cette réduction du volume entraîne une élévation de la pression, non de deux fois mais d'une quantité moindre.

Dans les réactions qui mettent en jeu des substances gazeuses, l'élévation de la pression entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation des corps contenant un nombre moindre de moles de gaz. Dans le cas général, on peut exprimer l'influence

des variations de la pression sur la position d'équilibre de la façon suivante :

l'élévation de la pression favorise la formation des substances qui occupent, dans les conditions considérées, un volume moindre, c'est-à-dire qu'elle intensifie le sens du processus qui est accompagné d'une diminution du volume. L'abaissement de la pression agit en sens contraire.

L'état d'équilibre est d'autant plus sensible aux variations de la pression que le changement de volume provoqué par le processus est important. Dans les processus où ce changement est insignifiant, les déplacements de l'équilibre, lors des variations de la pression, sont faibles.

Des variations importantes du volume ne peuvent se produire que dans les réactions qui mettent en jeu des gaz, c'est-à-dire quand l'un au moins des composants est à l'état gazeux. Aucun des composants des processus se déroulant dans des phases condensées n'est à l'état gazeux et, par conséquent, des variations de volume notables sont impossibles. Aussi, dans de tels processus, on ne peut déplacer l'équilibre de façon importante en faisant varier la pression, comme on le fait souvent dans le cas des réactions des produits gazeux.

La loi du déplacement de l'équilibre s'étend aussi aux autres facteurs. Si l'équilibre d'un processus dépend de champs extérieurs, électriques, magnétiques ou gravitationnels, la variation de ces champs favorise le sens du processus tel qu'il en résulte une variation en sens contraire du facteur considéré. L'introduction d'une quantité supplémentaire de l'un des composants de la réaction influe de façon absolument analogue, ce dont on peut se convaincre en considérant la constante d'équilibre.

La thermodynamique chimique permet de déterminer quantitativement toutes ces influences.

De nos jours, le domaine des températures et des pressions réalisables est très vaste, ce qui permet d'effectuer des modifications de l'état et des propriétés des substances qu'auparavant on ne pouvait même pas concevoir. C'est à de très hautes températures ou à de très hautes pressions qu'on voit se manifester les modifications particulièrement importantes.

Le fait que l'énergie d'agitation thermique des particules devient comparable avec l'énergie de liaison chimique dans les molécules, avec l'énergie d'excitation de nouveaux niveaux électroniques et avec l'énergie de liaison des électrons avec les atomes et les molécules, est fort caractéristique des températures élevées. Aussi l'état d'équilibre est-il possible pour de tels processus de dissociation et d'excitation à des hautes températures. Les gaz (à l'état d'équilibre du système), aux températures élevées, contiennent de nouvelles espèces de particules, souvent absolument insolites, correspondant aux états de valence des éléments qui, aux températures ordinaires, leur sont impropres et complètement étrangers. Ces particules peuvent être soit plus simples que celles qui leur correspondent aux températures ordinaires (par exemple OH, SiO, SO), soit plus complexes (C_3, C_9, Na_2, Ge_8, Mg_2, $Na_2(OH)Cl$, Ba_2O_3, Mo_5O_{15} et d'autres).

L'élévation de la *température* provoque, à pression constante, le déplacement de l'équilibre dans le sens des réactions endothermiques, les composés complexes se décomposent en général en composés plus simples, qui correspondent souvent à un état de valence inférieur d'un élément donné. Par exemple, pour les gaz, lors d'une élévation de température modérée (de 1 000 à 3 000 °K), on peut observer que CO devient peu à peu plus stable que CO_2, AlCl plus stable que $AlCl_3$, Al_2O et AlO plus stables que Al_2O_3, etc. Progressivement les monohalogénures des métaux alcalino-terreux (CaCl par exemple) deviennent plus stables que les dihalogénures ($CaCl_2$) qui nous sont familiers; SO devient plus stable que SO_2 et, *a fortiori*, que SO_3. Les molécules diatomiques commencent à se dissocier en atomes libres. A des températures plus élevées, des molécules stables, comme H_2, O_2, N_2, se dissocient en atomes libres en nombre de plus en plus grand.

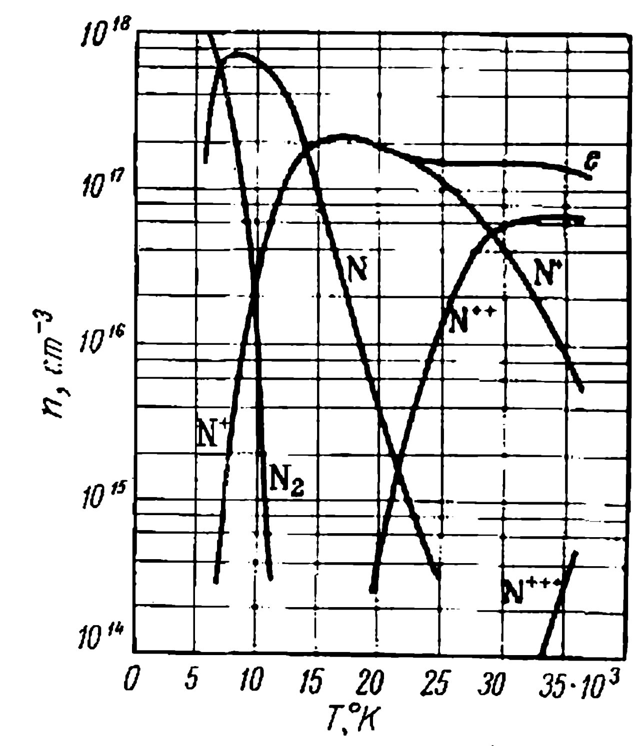


Fig. 72. Proportion des diverses particules dans le plasma d'azote à des températures variant entre 5 000 et 35 000 °K sous pression atmosphérique

Dans le domaine des hautes températures les électrons faiblement liés aux atomes se séparent de ces derniers, et quand la température s'élève encore, tous les atomes et molécules sont ionisés par la perte du second, puis du troisième de leurs électrons.

A haute température, les gaz passent à l'état de plasma. Dans ce plasma se trouvent en équilibre des molécules et des atomes neutres, des ions positivement chargés et des électrons libres. La fig. 72 représente la proportion de ces diverses particules dans le plasma de l'azote pur à différentes températures (de 5 000° à 35 000 °K) calculées par la méthode de la thermodynamique statistique. A partir de 5 000 °K la proportion des molécules N_2 décroît rapidement; celle des atomes d'azote augmente d'abord, mais quand la température atteint 10 000 °K, le nombre de ceux-ci décroît rapidement, lui aussi, par suite de l'ionisation de plus en plus intensive. La proportion des ions azote à une charge croît d'abord rapidement (à ces températures), puis elle se maintient à un niveau élevé, avant de diminuer aux environs de 25 000 °K, par suite de l'intensification de l'ionisation; en même temps, le nombre d'ions à deux charges augmente. Vers 35 000 °K, la proportion d'ions azote à trois charges commence à croître. Ce schéma n'est peut-être pas tout à fait exact dans le détail, mais il rend bien compte du caractère général des modifications ayant lieu à haute température.

Pour les substances dont les molécules contiennent des atomes différents, les relations sont naturellement plus compliquées. La fig. 73 montre la teneur en particules de diverses espèces des produits de dissociation thermique de CO_2, aux températures variées et à la pression $p = 10^{-4}$ atm. Cette teneur est exprimée en nombre de moles des particules de l'espèce donnée, obtenues à partir d'une mole de CO_2. Dans ce cas, le calcul est porté jusqu'à 24 000 °K et comprend le premier et le second degré d'ionisation des atomes de carbone et d'oxygène. La fig. 73 montre qu'à l'élévation de la température, les molécules CO_2 dissocient

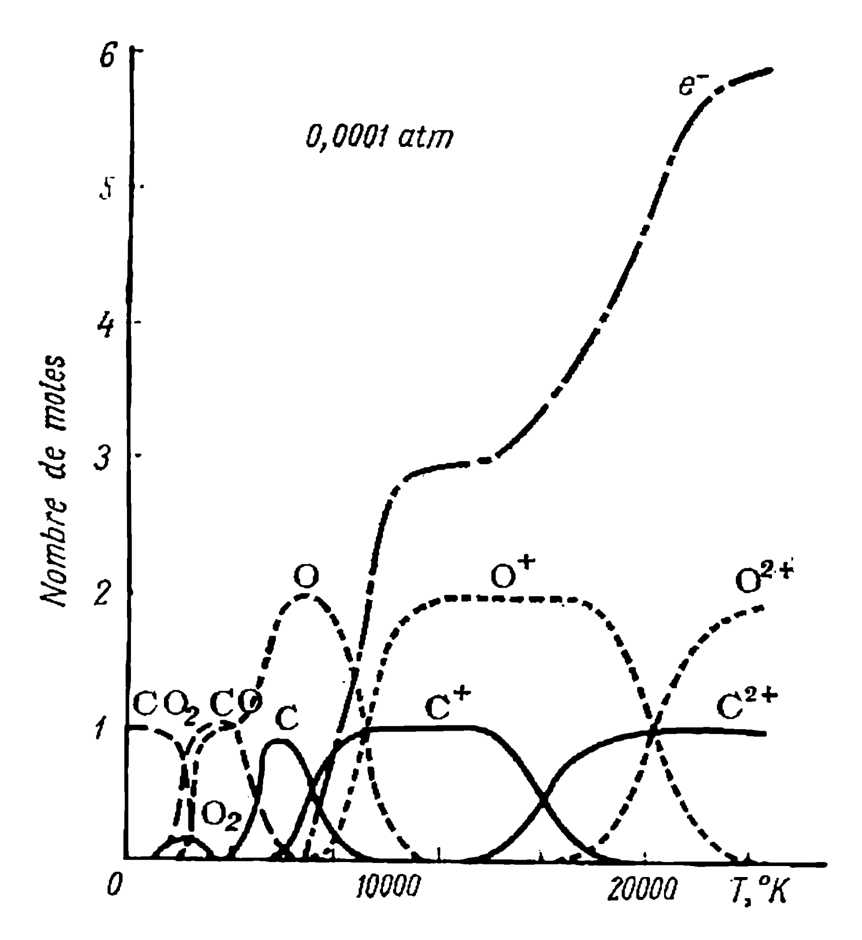


Fig. 73. Teneur en particules d'espèces diverses (CO, O_2, O, C, C^+, O^+, C^{++}, O^{++} et e^-) des produits de dissociation thermique d'une mole de CO_2 à 10^{-4} atm (d'après G. L. Raymond)

en CO et O_2, puis, les molécules O_2 se décomposent en atomes libres. A la pression donnée, à 3 000 °K environ, il ne reste presque plus de molécules CO_2 et O_2 dans le système à l'équilibre qui ne se compose, en fait, que des molécules CO et des atomes d'oxygène. A partir de 4 000 °K environ, c'est la décomposition des molécules CO qui commence. L'élévation ultérieure de la température entraîne l'expulsion par des atomes de carbone et ensuite par des atomes d'oxygène d'un électron d'abord, puis, aux températures encore plus élevées, d'un autre électron. La formation du plasma dans ce système, à pression donnée, commence à peu près à partir de 5 000 °K. Il est à noter que les processus de l'ionisation thermique des atomes, ainsi que ceux de la dissociation thermique des molécules sont des processus thermodynamiques réversibles. On peut définir leurs paramètres thermodynamiques correspondants, notamment : ΔH°, ΔG°, ΔS°, et la constante d'équilibre, aussi bien que leur dépendance de la température, etc.

L'état de plasma est atteint le plus facilement avec les substances dont les molécules ont les potentiels d'ionisation les plus bas. Ainsi une ionisation se manifeste déjà à 2 500-3 000 °C pour la plupart des métaux alcalins. L'état de plasma joue un rôle important dans certains procédés de la technique moderne: dans les réactions thermonucléaires, dans les puissants moteurs de fusées, dans les brûleurs à plasma permettant de réaliser des températures de 14 000 à 16 000 °, dans les processus de transformation directe de l'énergie d'un corps à haute température en énergie électrique. L'état de plasma est l'état fondamental des substances constituant les étoiles.

Il convient d'ajouter qu'à partir de 4 000 °K, il est impossible d'obtenir une substance quelconque à l'état solide (sous la pression atmosphérique).

La position d'équilibre dans les processus de dissociation thermique décrits (où la dissociation mène à l'augmentation du nombre de particules) dépend de la pression. L'élévation de la pression provoque toujours la diminution du degré de dissociation des processus de ce type. Ainsi, à la pression atmosphérique, toutes les courbes sur la fig. 73 seront déplacées du côté des températures plus élevées.

Les vapeurs saturées à hautes températures présentent un grand intérêt. La pression de la vapeur saturée croît toujours avec la température. De ce fait, le changement de composition de la vapeur saturée en fonction de la température est dû à deux facteurs dirigés dans deux sens opposés. L'élévation de la température doit d'elle-même intensifier la dissociation des particules, mais l'augmentation simultanée de la pression la réduit.

Suivant le rapport entre les chaleurs de dissociation et celles d'évaporation (ou de sublimation) ainsi qu'en fonction d'autres paramètres du processus, c'est tantôt l'influence de la pression qui domine (les particules de la vapeur saturée seront alors, en moyenne, plus complexes avec l'élévation de la température), tantôt (ou dans un autre intervalle de températures) l'influence de la variation de température (dans ce cas, les particules de la vapeur saturée seront, en moyenne, moins complexes avec l'élévation de la température).

L'évaporation du liquide ou la sublimation du corps solide est due, à toute température, à l'agitation thermique rompant les liaisons entre les particules. Mais aux températures ordinaires ou plus basses, l'agitation thermique ne peut surmonter que les forces de l'interaction moléculaire relativement faibles, tandis qu'aux températures plus élevées, elle peut rompre même des liaisons assez solides, notamment les liaisons chimiques entre les atomes dans les cristaux au réseau atomique. Aussi les vapeurs peuvent-elles contenir, à haute température, des atomes libres ou des groupes d'atomes à valence non saturée (radicaux libres) qui forment des combinaisons variées. Contrairement au cas des températures basses où les atomes et les radicaux libres sont des particules instables à vie courte, aux températures élevées, ils peuvent se trouver en équilibre mobile avec les produits de combinaison. Pour un tel état d'équilibre, on peut définir les paramètres thermodynamiques ordinaires du processus: ΔH°, ΔG°, ΔS°, la constante d'équilibre et d'autres. Le mécanisme du processus de vaporisation à hautes températures est donc souvent assez compliqué.

Dans de nombreux cas, on peut observer le phénomène de polymérisation des particules de vapeur même aux températures ordinaires. Ainsi, la dimérisation partielle des vapeurs de l'acide acétique $2CH_3COOH \rightleftarrows (CH_3COOH)_2$ s'effectue à la suite de la formation des liaisons hydrogène. Mais la liaison intermoléculaire est ici beaucoup plus faible qu'entre les atomes au sein d'une molécule, tandis que dans les vapeurs à haute température cette différence notable peut ne pas avoir lieu. On observe la dimérisation dans les vapeurs d'un grand nombre de métaux, par exemple $2Na \leftrightarrows Na_2$. On découvre parfois dans les vapeurs les particules encore plus complexes, par exemple Sn_2, Sn_3, Sn_4 et Sn_5 dans les vapeurs d'étain. Les halogénures à l'état gazeux des métaux alcalins sont composés de particules monomères et dimères reliées par l'équilibre du

type $2LiCl \rightleftarrows (LiCl)_2$. La formation des trimères du type $(CuCl)_3$ y est beaucoup plus rare. Dans d'autres cas, on observe la formation des particules encore plus complexes, par exemple $(WO_3)_3$, $(WO_3)_4$, $(WO_3)_5$ dans les vapeurs au-dessus de WO_3 cristallin, ou bien des particules $Na_2(HO)Cl$ dans les vapeurs au-dessus de $NaOH + NaCl + HCl$.

Dans les substances cristallines, quand la *pression* s'élève, l'équilibre se déplace également dans le sens de la formation des substances correspondant à un volume moindre, c'est-à-dire à une densité plus grande, ce qui implique le plus souvent une augmentation de leur dureté. Dans une certaine mesure l'élévation de la pression provoque des effets inverses à ceux de l'élévation de la température. Ainsi, le volume qui s'accroît avec la température diminue quand la pression s'élève; l'entropie s'accroît avec la température, mais décroît avec l'augmentation de la pression.

On remarque souvent que le passage dans une forme stable à une pression plus importante renforce les propriétés métalliques et élève le degré de symétrie des cristaux. On observe souvent, à haute pression, le passage des substances dans des formes cristallines qui sont instables ou même qui n'existent pas sous les pressions habituelles. Ainsi, la glace peut prendre, sous des pressions supérieures à 2 000 atm, différentes formes cristallines (dépendant de la conjonction température-pression) qui n'existent pas sous les pressions usuelles. Toutes ces formes ont une densité plus grande que la glace ordinaire. Par exemple, la densité de la glace-VI est presque une fois et demie plus grande que celle de la glace ordinaire. De même le phosphore blanc, dont la densité relative est dans les conditions ordinaires 1,82, passe sous des pressions élevées à l'état de phosphore noir, de densité relative égale à 2,70; l'étain gris (α-Sn, structure du type diamant de densité relative égale à 5,75) qui n'est pas une substance métallique, devient l'étain blanc métallique (β-Sn, structure tétragonale de densité égale à 7,28). L'arsenic jaune (dont la densité relative est de 2,0) passe à sa modification métallique de densité égale à 5,73.

Le diamant ($d = 3{,}51$) devient, à haute pression, une forme plus stable que le graphite ($d = 2{,}25$); or, dans les conditions habituelles, c'est l'inverse qui a lieu.

En combinant l'influence d'une haute température et d'une pression élevée, on a obtenu par voie artificielle certains minéraux naturels et créé de nouvelles formes cristallines de nombreux composés n'existant pas à l'état naturel. C'est ainsi qu'on est parvenu à créer trois nouvelles formes cristallines de SiO_2. Le nitrure de bore BN, qui existe, aux pressions usuelles, sous une forme dont la structure est proche de celle du graphite, prend une forme semblable à celle du diamant par sa structure cristalline et sa dureté, dans des conditions de température et de pression élevées (environ 1 500 °C et 65 000 atm). De nos jours, on parvient à fabriquer des diamants par l'action conjuguée d'une haute pression et d'une température élevée.

Examinons, pour conclure, une déduction encore hypothétique, tirée de l'étude des propriétés du césium métallique sous de hautes pressions. La brusque augmentation que subit la résistance électrique du césium soumis à une pression d'environ 53 200 atm correspond, selon certains auteurs, au passage de l'électron $6s$ de l'atome de césium à la couche non saturée $4f$ ou $5d$, passage qui entraîne une diminution du volume. Si de tels effets sont réalisés à cette pression ou à des pressions voisines, on peut s'attendre, dans un proche avenir, à recueillir de nouvelles données importantes sur les propriétés des éléments chimiques dans le domaine de très hautes pressions, intéressantes non seulement pour les disciplines chimiques mais aussi pour la connaissance de l'état des couches internes de la Terre, où toutes les substances sont soumises à de très hautes pressions.

CHAPITRE VIII

ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET ÉQUILIBRES DE PHASE

§ 88. Les conditions générales des équilibres de phase. Dans les systèmes hétérogènes dont les composants n'entrent pas en interaction chimique, mais où ont lieu seulement des *transitions de phase*, c'est-à-dire des processus de changement de phase des composants, les équilibres s'appellent *équilibres de phase*. Examinons d'abord les conditions générales de l'équilibre dans les systèmes hétérogènes, la règle des phases et quelques autres questions relatives à un quelconque système hétérogène en équilibre (tant en équilibre de phase qu'en équilibre chimique). Nous supposerons que la température et la pression sont constantes et égales pour toutes les parties du système en équilibre.

Convenons d'appeler *composant* ou *partie constitutive du système chacune des substances chimiques homogènes qu'il contient et qui peut en être isolée et exister individuellement un temps prolongé.*

Ainsi, les composants (ou parties constitutives) de la solution aqueuse de chlorure de sodium sont l'eau et le chlorure de sodium. Les ions sodium et chlore ne doivent pas être considérés comme des composants : ni les uns ni les autres ne peuvent exister individuellement.

Si on se limite au domaine de pressions peu élevées, les conditions générales des équilibres de phase peuvent s'exprimer sous une forme assez simple.

L'équilibre entre un liquide pur et sa vapeur (de même que l'équilibre entre un corps solide et sa vapeur) ne s'établit que si la pression de la vapeur est égale à la pression de saturation de la vapeur à la température considérée, puisque dans ce cas les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales (p. 209).

Si on a affaire non à un liquide pur mais à une solution dont les diverses substances (solutés ou solvant) peuvent s'évaporer, il correspond à chaque composant volatil de la solution à l'équilibre, à une température donnée, une pression déterminée de ses vapeurs. Cette pression est dite *pression partielle de la vapeur saturée* d'un composant donné. La pression partielle de la vapeur saturée dépend, en plus de la température, de la composition de la solution (de la concentration du composant donné et de la nature et de la concentration des autres composants). Mais la pression de la vapeur saturée de chaque solution *donnée*, tout comme celle d'un corps pur, ne

dépend que de la température et à température donnée, c'est une grandeur constante indépendante de la quantité de solution ou de vapeur. La pression partielle de la vapeur saturée correspond à une concentration de vapeur telle que les vitesses d'évaporation et de condensation d'un composant donné soient égales.

Nous avons étudié les équilibres entre la phase condensée et la phase gazeuse. Consacrons-nous à l'examen de l'équilibre entre deux phases condensées. Dans ce cas, la *condition d'équilibre est l'égalité des pressions partielles des vapeurs saturées de chacun des*

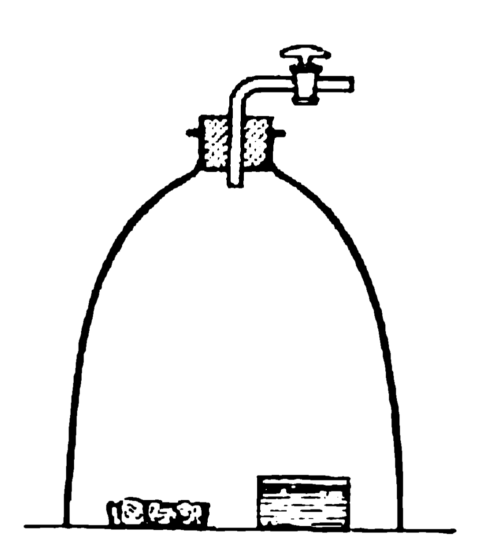


Fig. 74. Glace et solution sous une cloche

composants donnés au-dessus des deux phases. Illustrons cette proposition par quelques exemples. La glace est en équilibre avec l'eau liquide à 0 °C (sous la pression atmosphérique). A cette température, les pressions de la vapeur d'eau saturée au-dessus de la glace et de l'eau liquide sont égales. Dans la solution diluée de sel, la glace sera en équilibre avec la solution à une autre température, plus précisément à celle où la pression de la vapeur d'eau saturée au-dessus de la glace sera égale à la pression au-dessus de la solution donnée. Cette température sera inférieure à 0 °C, puisque la pression de vapeur au-dessus d'une solution est toujours inférieure à la pression au-dessus de l'eau pure.

Introduisons sous une cloche de verre un vase contenant de la glace et un autre vase contenant une solution aqueuse diluée de sel (fig. 74). La température étant maintenue inférieure à 0 °C, chassons l'air de la cloche. L'eau s'évaporera à partir de la solution et de la glace, tant que la concentration de la vapeur d'eau n'atteindra pas la valeur correspondant à l'équilibre, c'est-à-dire à la pression de vapeur saturée. Comme la concentration de la solution diluée a été choisie arbitrairement, il est très peu probable qu'à la température considérée, la pression de vapeur saturée au-dessus de la solution soit, par hasard, égale à la pression au-dessus de la glace.

Aussi admettons, dans un cas plus général, que ces pressions soient différentes. Supposons que la pression de la vapeur d'eau saturée au-dessus de la solution soit inférieure à cette pression au-dessus de la glace. Dans ce cas, la vapeur saturée par rapport à la glace sera sursaturée par rapport à la solution et s'y condensera partiellement. A la suite de la diminution de la concentration de la vapeur qui en résulte, celle-ci cessera d'être saturée par rapport à la glace et une certaine quantité de glace s'évaporera à nouveau pour que la vapeur redevienne saturée par rapport à la glace. La vapeur, devenue à nouveau sursaturée par rapport à la solution, s'y condensera en partie.

Ces processus se prolongeront, c'est-à-dire qu'il y aura une évaporation de la glace et une condensation de la vapeur dans la solution. Au fur et à mesure de la dilution de la solution, c'est-à-dire avec l'augmentation de la proportion d'eau, la pression de vapeur saturée au-dessus de la solution s'élève pour atteindre la valeur de la pression de saturation de la vapeur au-dessus de la glace. Alors l'équilibre s'établit, tant entre la vapeur et la glace qu'entre la vapeur et la solution. Par conséquent, la glace et la solution sont dans des états qui correspondent à leur équilibre. Cela signifie que si nous ajoutons de la glace à la solution, sans modifier la température, il n'y aura variation de la concentration de la solution ni dans un sens ni dans un autre, c'est-à-dire que la glace et la solution seront en équilibre. *L'état d'équilibre entre la glace et la solution est déterminé par l'égalité des pressions de saturation de la vapeur d'eau au-dessus de ces deux composants.*

Quand un composant donné figure dans deux phases ou plus, l'équilibre entre elles est atteint pour sa répartition telle que les pressions de vapeur saturée au-dessus de toutes les phases soient égales. Si deux composants ou plus peuvent se répartir entre les diverses phases, cette dernière proposition s'applique à chacun d'entre eux. Ainsi, on peut dire dans le cas général que

> *l'égalité des pressions partielles des vapeurs saturées de chacun des composants au-dessus de toutes les phases est la condition de l'équilibre de phase dans un système constitué de plusieurs phases condensées et de plusieurs composants.*

Si la pression de vapeur saturée d'un composant quelconque au-dessus d'une phase est plus grande qu'au-dessus d'une autre, ce composant passera de la première phase à la deuxième aussi longtemps que la modification de composition de ce composant n'aboutit à l'égalité des pressions partielles de sa vapeur saturée au-dessus des deux phases *.

* Ces lois simples ne s'appliquent pas aux systèmes soumis à des pressions élevées dont les équilibres sont régis par des relations plus complexes.

Les développements les plus récents de la théorie générale des équilibres entre les phases des systèmes à plusieurs constituants et plusieurs composants sont dus à A. Storonkine.

§ 89. La règle des phases. La *loi de l'équilibre des phases*, appelée aussi *règle des phases*, est l'un des énoncés les plus généraux de la chimie physique. La règle des phases est fondée sur le deuxième principe de la thermodynamique; elle est relative aux systèmes en équilibre.

Le nombre minimal de composants (ou de parties constitutives) d'un système, suffisant pour former toutes ses phases est appelé *nombre de composants indépendants* (K_i). K_i et le *nombre total de composants* K_t (c'est-à-dire le nombre de parties constitutives du système) sont distincts lorsqu'une interaction chimique s'exerce entre les différentes parties du système et qu'un équilibre s'établit. Pour former un système en équilibre qui soit le siège d'une seule réaction chimique, il est nécessaire d'avoir seulement ($K_t - 1$) parties constitutives. Il est possible de ne pas introduire l'une quelconque des parties constitutives, car elle se formera dans le système à la suite de l'interaction et sa proportion à l'équilibre est déterminée de façon univoque par la proportion des autres parties pour les conditions données. Le nombre ($K_t - 1$) s'appelle *nombre de composants indépendants* $K_i = K_t - 1$. Par exemple, le système qui est le siège de la réaction $H_2 + I_2 = 2HI$ comprend trois parties constitutives: H_2, I_2, HI, et deux composants indépendants (deux *quelconques* de ces trois substances).

Si un équilibre s'établit dans deux réactions chimiques, le nombre de composants indépendants est inférieur de deux unités au nombre total de composants (ou de parties constitutives) du système, c'est-à-dire que $K_i = K_t - 2$. Dans le cas général, le *nombre de composants indépendants est égal au nombre total de composants (ou de parties constitutives) du système diminué du nombre de liaisons introduites par les équilibres chimiques*:

$$K_i = K_t - x \qquad \text{(VIII, 1)}$$

où x est le nombre d'équilibres dans les réactions chimiques (ou plus précisément le nombre minimal d'équilibres suffisant à caractériser toutes les interactions chimiques du système donné).

En l'absence d'interaction chimique, le nombre total de composants et le nombre de composants indépendants sont égaux, $K_i = K_t$. Dans le cas de tels systèmes, nous pouvons employer le terme de *composant* tant dans le sens de partie constitutive d'un système

que dans le sens de composant indépendant et désigner le nombre de composants par la lettre K (sans indice) *.

Pour ne pas trop compliquer nos raisonnements, considérons la *règle des phases* appliquée aux systèmes dépourvus d'interactions chimiques. Soit le système contenant K composants indépendants et constitué de Φ phases en équilibre stable les unes avec les autres. L'état de chaque phase est entièrement déterminé par la donnée de sa température, de sa pression et de sa composition, c'est-à-dire la concentration de toutes les substances qu'elle contient (nous admettons par là que l'état de notre système ne dépend d'aucune autre force extérieure). Si le système en entier est en équilibre, la température et la pression sont égales dans toutes ses phases. Pour de tels systèmes, on peut, par une voie purement thermodynamique et sans introduire de nouvelles hypothèses, établir la relation suivante, liant le nombre de composants indépendants et le nombre de phases du système au nombre de degrés de liberté thermodynamique C du système à l'équilibre:

$$C = K - \Phi + 2 \tag{VIII, 2}$$

Sans effectuer la démonstration rigoureuse de la relation (VIII, 2), on peut se limiter à l'établir pour le domaine des pressions peu élevées. Dans ce cas, comme nous l'avons vu (§ 88), la pression partielle de la vapeur saturée d'un composant donné doit être la même à l'équilibre pour toutes les phases liquides et solides (qui le contiennent) ; elle doit être égale à sa pression partielle dans la phase gazeuse.

Pour exprimer la composition d'une quelconque phase à deux composants, il suffit d'indiquer le taux de l'un des composants, ce qui détermine entièrement la proportion de l'autre. Pour définir la composition d'une phase quelconque, constituée de K composants, il suffit d'indiquer le taux de $(K - 1)$ composants. Par conséquent, pour décrire la composition des Φ phases d'un système, il faut connaître $\Phi (K - 1)$ données ; si nous voulons la déterminer entièrement il faut en plus connaître la température et la pression, ce qui fait au total $\Phi (K - 1) + 2$ données. Toutes ces $\Phi (K - 1) + 2$ grandeurs ne sont pas indépendantes les unes des autres puisqu'à l'équilibre la répartition de chaque composant entre les différentes phases doit satisfaire à la condition relative aux pressions partielles de ce composant.

Ainsi, pour chaque composant $(\Phi - 1)$ équations doivent être satisfaites, reliant ses concentrations dans les phases en équilibre (conformément aux $\Phi - 1$ paires de phases en équilibre). Pour K composants ce nombre d'équations est égal à $(\Phi - 1) K$. Donc le nombre de grandeurs réellement indépendantes, c'est-à-dire le nombre de degrés de liberté thermodynamique C, est déterminé par l'égalité $C = [\Phi (K - 1) + 2] - K (\Phi - 1)$, dont se déduit l'équation (VIII, 2).

Le nombre C, appelé pour abréger *nombre de degrés de liberté* ** détermine le nombre maximal de facteurs qui peuvent varier (dans

* Dans la formulation de la règle des phases, on emploie souvent le terme de « composant » dans le sens de composant indépendant, même dans le cas où le système est le siège d'interactions chimiques.

** Il convient de faire une distinction nette entre la notion de degré de liberté dans la théorie des équilibres de phase et la notion de degrés de liberté des molécules de la théorie cinétique des gaz (§ 35) ; ces notions n'ont rien de commun.

des limites déterminées) indépendamment les uns des autres. Plus précisément, le *nombre de degrés de liberté* est défini comme le *nombre de conditions* (température, pression, concentration) *qu'il est possible de faire varier arbitrairement* (*dans des limites de déterminées, sans changer pour cela le nombre ou la nature des phases du système*). Ce nombre joue un rôle important dans la théorie des équilibres de phase.

La relation (VIII, 2) s'appelle *règle des phases*. Cette règle peut s'énoncer de la façon suivante :

> *Le nombre de degrés de liberté d'un système thermodynamique à l'équilibre, qui ne subit l'influence que des facteurs température et pression, est égal au nombre de composants indépendants du système, diminué du nombre de phases augmenté de deux.*

La règle des phases montre que le nombre de degrés de liberté croît avec l'augmentation du nombre de composants et décroît avec celle du nombre de phases du système.

Le nombre de degrés de liberté ne peut pas être négatif, aussi la règle des phases est souvent exprimée par la relation suivante :

$$\Phi \leqslant K + 2 \qquad \text{(VIII, 3)}$$

Il est convenu de classer les systèmes suivant le nombre de leurs phases : *systèmes monophasés*, *biphasés*, *triphasés*, etc., ou le nombre de leurs composants indépendants : systèmes à un composant, à deux composants (binaires), à trois composants (ternaires) ; le nombre de degrés de liberté est défini comme la *variance du système*. Suivant ce critère, on divise les systèmes en systèmes *invariants* (si $C = 0$), *monovariants* ($C = 1$), *divariants* ($C = 2$), *trivariants* ($C = 3$) et ainsi de suite. Les systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté sont dits *polyvariants*.

La règle des phases a été établie par Gibbs, en 1876. La formulation que nous en avons donnée plus haut peut être, de nos jours, remplacée par un énoncé plus général. Le terme 2 qui figure dans la relation (VIII, 2) montre que seuls deux facteurs extérieurs : la température et la pression, peuvent influer sur l'état d'équilibre du système. Toutefois, il peut exister des systèmes dont l'équilibre soit influencé par d'autres facteurs extérieurs, comme les champs électriques, magnétiques ou la pesanteur. Dans ces cas, il conviendra de remplacer dans la relation (VIII, 2) le terme 2 par le nombre correspondant des facteurs extérieurs. D'autre part, les variations de la pression, ou plus rarement celles de la température, ne déplacent pratiquement pas l'équilibre de certains systèmes. Ainsi, des variations insignifiantes de la pression (comme les fluctuations de la pression atmosphérique) n'influent pas sensiblement sur les pro-

priétés des alliages métalliques. Dans ces cas, le nombre de degrés de liberté est diminué de l'unité et on l'appelle *variance conventionnelle* C_{conv} *du système.*

Si on désigne par n le nombre de facteurs extérieurs qui influent sur l'état d'équilibre d'un système donné, on peut adopter la formulation suivante, plus générale, de la règle des phases:

La somme du nombre de degrés de liberté d'un système et du nombre de phases de celui-ci est égale à la somme du nombre de composants indépendants et du nombre de facteurs extérieurs qui influent sur l'équilibre de ce système:

$$C+\Phi=K+n \qquad \text{(VIII, 4)}$$

§ 90. Les systèmes à un composant. Pour fixer les idées considérons le cas le plus simple: celui d'un système à un composant. Si $K = 1$, la relation (VIII, 2) s'écrit:

$$C=3-\Phi \qquad \text{(VIII, 5)}$$

Puisque le nombre de degrés de liberté ne peut être négatif, le nombre de phases en équilibre ne peut pas être, dans ce cas, supérieur à 3, et donc il ne peut y avoir que trois types de systèmes: monophasés, biphasés et triphasés. Pour les systèmes monophasés

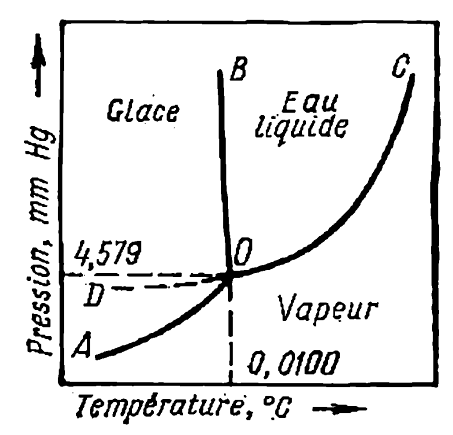


Fig. 75. Diagramme d'équilibre de l'eau dans le domaine des températures peu élevées

$C = 2$; pour les systèmes biphasés $C = 1$ et pour les systèmes triphasés $C = 0$. Le diagramme qui exprime la relation entre l'état du système (et des équilibres de phase qui y ont lieu) et les conditions extérieures, ou la composition du système, s'appelle *diagramme d'équilibre* ou *diagramme de phase.* Ces diagrammes sont établis à partir de données expérimentales; on les utilise largement pour caractériser les divers systèmes.

Le diagramme d'équilibre de l'eau. La fig. 75 représente schématiquement (c'est-à-dire sans respecter rigoureusement l'échelle) le diagramme d'état de l'eau dans le domaine des pressions peu élevées. La courbe OC représente la pression de vapeur saturée de l'eau liquide en fonction de la température, la courbe OA la pression

de vapeur saturée de la glace en fonction de la température, et la courbe *OB* indique la dépendance entre la température de congélation de l'eau et la pression extérieure. Ces trois courbes divisent le diagramme en régions correspondant aux états d'agrégation de l'eau : la vapeur, le liquide et la glace.

Les courbes elles-mêmes correspondent à l'état d'équilibre entre deux phases correspondantes : liquide-vapeur (courbe *OC*), glace-vapeur (courbe *OA*) et glace-liquide (courbe *OB*). Le point *O* caractérise les conditions de l'équilibre entre les trois phases à la fois : la vapeur, l'eau liquide et la glace.

Les états *monophasés* de l'eau jouissent de deux degrés de liberté (système *divariant*). Dans ce cas, nous pouvons faire varier, dans certaines limites, aussi bien la pression que la température (chacune indépendamment des variations de l'autre), ce qui ne provoquera pas une variation du nombre ou de la nature des phases du système. Par exemple, il est possible de faire varier la température de l'eau liquide dans certaines limites et à une pression donnée sans faire apparaître de nouvelle phase. Toutefois, si on échauffe l'eau au-dessus d'une certaine limite, elle passera à l'état de vapeur et si on la refroidit trop, elle gèlera. De même, à température constante, on peut faire varier la pression dans certaines limites sans que de nouvelles phases apparaissent. Mais si on abaisse la pression jusqu'à la valeur de la pression de vapeur saturée à cette température, il se formera une phase gazeuse et si la pression continue à baisser, toute l'eau se vaporisera. Dans les limites correspondantes, on peut faire varier simultanément la température et la pression, de façon indépendante l'une de l'autre. Les mêmes conclusions sont faciles à établir pour la glace pure et la vapeur d'eau.

Les états *biphasés* de l'eau sont représentés, comme nous l'avons vu, par des lignes délimitant les régions correspondantes du diagramme. Le nombre de degrés de liberté tombe à 1 dans ce cas (système *monovariant*), c'est-à-dire que sans changer le nombre ou la nature des phases, il est possible de faire varier arbitrairement (dans certaines limites) soit la température, soit la pression ; de plus, quand l'un de ces paramètres varie, l'autre ne conserve pas une valeur constante mais varie en fonction des variations du premier. Ainsi, on peut modifier la température d'un système à l'équilibre constitué par de l'eau liquide et par sa vapeur saturée ; mais si on veut conserver l'état d'équilibre, il est indispensable de modifier la pression de façon correspondante. Quand la température baisse, une partie de la vapeur se condense et la pression diminue, tandis que si la température s'élève, une certaine quantité d'eau s'évapore et la pression de vapeur augmente. Tout ceci est vrai pour le système biphasé constitué par de la glace et de la vapeur à l'équilibre.

L'équilibre du système biphasé eau liquide-glace est caractérisé par la courbe *OB* qui exprime la température de congélation de l'eau en fonction de la pression. Il convient de remarquer qu'à la différence de la majorité des autres substances, une élévation de la pression dans certaines limites provoque, pour l'eau, un abaissement de sa température de congélation. Ce phénomène s'explique par le fait que la densité de la glace est inférieure à la densité de l'eau et que l'élévation de la pression favorise toujours la phase qui jouit d'un volume moindre, c'est-à-dire d'une densité plus grande (loi du déplacement de l'équilibre, cf. § 87).

La courbe en pointillé *OD* du diagramme est le prolongement de la courbe *OC*. Elle détermine la pression de la vapeur saturée au-dessus de l'eau surfondue (état métastable, cf. § 83). Cet état est instable et l'eau surfondue a toujours une pression de vapeur (et une énergie de Gibbs) supérieure à celle de la glace (à la même température).

Le point *O*, appelé *point triple*, correspond à l'équilibre simultané des *trois phases*. Le nombre de degrés de liberté est égal à 0 dans ce cas (le système est *invariant*). Il n'existe qu'une seule conjonction de la température et de la pression pour laquelle les trois phases considérées peuvent être en équilibre; la température doit être égale à 0,0100 °C et la pression à 4,579 mm Hg (pour l'eau d'une composition isotopique normale) *. La variation la plus infime de l'une quelconque de ces grandeurs provoque la disparition d'une ou de deux phases. Ainsi, lors d'un abaissement de la température à pression constante, le système passe à l'état de glace; lors d'une élévation de la température à pression constante ou d'un abaissement de la pression à température constante, le système passe à l'état de vapeur ou, si la pression s'élève, à l'état d'eau liquide. Il est clair qu'il est possible, par une variation déterminée et simultanée de la température et de la pression, de parcourir à partir du point *O* l'une des courbes relatives à un système biphasé, ce qui correspond à la disparition de l'une des phases. Mais il est impossible, si on fait varier la température ou la pression, de conserver les trois phases en équilibre.

§ 91. Relations d'équilibre dans les transitions de phase. On peut écrire, d'après (VII, 32), pour n'importe quel passage d'équilibre d'une substance d'une phase α à une phase β :

$$dG^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)}\,dT + V^{(\alpha)}\,dp$$

$$dG^{(\beta)} = -S^{(\beta)}\,dT + V^{(\beta)}\,dp$$

* La température 0 °C correspond à l'équilibre entre la glace et l'eau saturée par l'air sous une pression $p = 1$ atm; quand on expulse l'air dissous et qu'on abaisse la pression extérieure jusqu'à 4,6 mm Hg, la température correspondant à l'équilibre entre la glace et l'eau s'élève de 0,0100°.

A l'équilibre entre les phases, on a :

$$dG = dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} = 0$$

et, par conséquent :

$$dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$$

En écrivant l'égalité des seconds membres de ces équations, nous obtenons :

$$\frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}} = \frac{dp}{dT}$$

Sachant que pour une transition réversible on a :

$$S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} = \Delta S = \frac{L}{T}$$

si ΔV désigne la différence des volumes, on peut établir la relation tout à fait rigoureuse qui suit :

$$\boxed{L = T\,\frac{dp}{dT}\,\Delta V} \qquad \text{(VIII, 6)}$$

où L est la chaleur de la transition de phase (vaporisation, fusion, sublimation, transformation polymorphe, etc.) ;
ΔV la variation du volume dans le processus.

La dérivée $\frac{dp}{dT}$ relie la variation de la température et de la pression quand l'équilibre entre les deux phases persiste.

Cette équation s'appelle *équation de Clausius-Clapeyron*. Elle relie, pour les processus de vaporisation et de sublimation, la variation de la pression de vapeur saturée en fonction de la température $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ à la variation du volume et à l'effet thermique du processus ; pour les processus de fusion et de transformation polymorphe, elle relie les variations de la température de passage en fonction de la pression aux variations correspondantes du volume et à l'effet thermique. Comme dans ces deux derniers processus ΔV est toujours petit, la température, conformément à la loi du déplacement de l'équilibre (§ 87), varie faiblement lors des modifications de pression. Les variations de volume qui accompagnent les processus de vaporisation et de sublimation sont toujours plus importantes et donc l'influence des variations de pression sur la température est plus sensible (cf. fig. 75).

L'équation (VIII, 6) peut être appliquée à n'importe quelle quantité de substance, à condition toutefois que L et ΔV se rappor-

tent à une même quantité de cette dernière (dans cet ouvrage on rapporte ces grandeurs à une mole) *.

L'équation considérée peut se mettre, pour les processus de vaporisation, sous la forme suivante:

$$\boxed{L_{\text{vap}} = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{v}} - V_{\text{l}})} \qquad \text{(VIII, 7)}$$

où L_{vap} est la chaleur molaire de vaporisation;

V_{v} le volume molaire de la vapeur;

V_{l} le volume molaire du liquide.

L'équation (VIII, 7) est le plus souvent utilisée pour déterminer des chaleurs de vaporisation ou des pressions de vapeur saturée. Toutefois, il arrive que les ouvrages spécialisés ne contiennent pas de données sur les volumes molaires (et par conséquent sur la densité) de la vapeur et du liquide à l'équilibre. La mesure de ces valeurs étant liée à des difficultés notables, l'application pratique de l'équation (VIII, 7) s'en trouve réduite. La possibilité de simplifier cette équation dans certains cas particuliers, en excluant les volumes et en faisant certaines hypothèses pas tout à fait rigoureuses, se révèle parfois très précieuse. Ainsi, dans le domaine des pressions peu élevées d'une vapeur, la densité d'un liquide est des centaines ou même des milliers de fois supérieure à celle de la vapeur. Sans introduire de grandes erreurs dans les résultats on peut négliger, dans la différence ($V_{\text{v}} - V_{\text{l}}$), le volume molaire du liquide devant le volume molaire de la vapeur et représenter l'équation (VIII, 7) sous la forme simplifiée suivante:

$$L_{\text{vap}} = T \frac{dp}{dT} V_{\text{v}}$$

Par ailleurs, dans le domaine des pressions peu élevées, il est tout à fait légitime d'appliquer aux vapeurs les lois des gaz parfaits, ce qui introduit, bien sûr, une certaine erreur dans le résultat. A la suite de cette approximation, on peut remplacer dans l'équation le volume de la vapeur par sa valeur en fonction de la température et de la pression $\left(V = \frac{RT}{p}\right)$, et obtenir l'équation

$$L_{\text{vap}} = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

ou

$$\boxed{L_{\text{vap}} = RT^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT}} \qquad \text{(VIII, 8)}$$

* Dans les cas où la dimension des particules de la substance donnée n'est pas la même dans les diverses phases d'équilibre, L et ΔV doivent être relatifs à des quantités de substance égales par leurs *masses*.

qui ne contient pas les valeurs du volume ni du liquide ni de la vapeur. Lors de l'utilisation de l'équation (VIII, 8) ou de ses dérivées, il faut veiller à ce que la constante des gaz R et la chaleur de vaporisation soient exprimées dans les mêmes unités (le plus souvent en calories par mole).

Dans le calcul direct de la pression de vapeur saturée, il convient d'intégrer l'équation (VIII, 8) ; à cet effet, il faut séparer les variables :

$$d \ln p = \frac{L_{\text{vap}}}{RT^2} \cdot dT \qquad \text{(VIII, 9)}$$

La dépendance entre la chaleur de vaporisation et la température est caractérisée par les courbes de la fig. 57 (p. 159). La chaleur de vaporisation décroît avec l'élévation de la température, mais dans le domaine des pressions peu élevées de la vapeur, auxquelles l'équation (VIII, 8) est justement applicable, la chaleur de vaporisation varie peu en fonction de la température. Aussi, pour un intervalle de température assez réduit, peut-on admettre en première approximation que L_{vap} est constante *.

Dans ce cas, on obtient, en intégrant l'équation (VIII, 9), l'expression :

$$\boxed{\ln p = -\frac{L_{\text{vap}}}{RT} + C} \qquad \text{(VIII, 10)}$$

où C est la constante d'intégration liée à la variation de l'entropie lors de la vaporisation d'une mole de substance (ΔS_{vap}).

Ainsi, si p est exprimée en atmosphères, on peut la déterminer à partir du point d'ébullition normal ($p = 1$) par l'égalité

$$C = \frac{L_{\text{vap}}}{RT_S} = \frac{\Delta S_{\text{vap}\,S}}{R}$$

où T_S est la température d'ébullition normale et $\Delta S_{\text{vap}\,S}$ la variation de l'entropie lors de la vaporisation à cette température.

Si on intègre entre les limites T_1 et T_2 et p_1 et p_2, on aboutit à une forme quelque peu différente de cette relation :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad \text{(VIII, 11)}$$

* Quand il est indispensable de parvenir à des résultats plus précis, il convient d'exprimer la dépendance entre L_{vap} et T par l'équation correspondante (si on possède les données expérimentales nécessaires) et de substituer l'expression obtenue dans l'équation (VIII, 9) avant d'intégrer cette dernière.

Ces équations sont largement utilisées en pratique, car elles sont linéaires (c'est-à-dire qu'elles sont les équations d'une droite) *, si on considère la dépendance entre le logarithme de la pression ($\ln p$) et l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$. Quand on porte en coordonnées ces échelles, on obtient, comme il est montré fig. 76, des droites au lieu des courbes (fig. 56 p. 156).

L'équation (VIII, 10) contient deux constantes individuelles (c'est-à-dire différentes pour des substances différentes), L_{vap} et C.

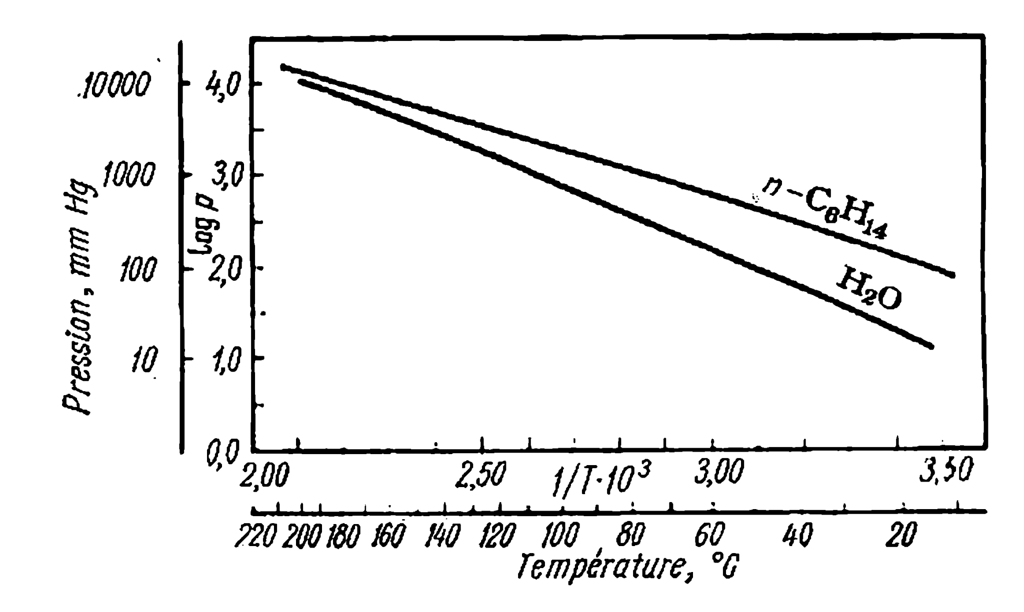


Fig. 76. Variation du logarithme de la pression de vapeur saturée d'un liquide en fonction de l'inverse de la température

Si l'une de ces constantes est connue (la plupart du temps c'est la chaleur de vaporisation), il suffit de connaître la pression à une température donnée pour déterminer C et donc pouvoir appliquer l'équation au calcul des pressions à d'autres températures, ou au calcul des températures d'ébullition aux différentes pressions.

Quand l'inconnue est L_{vap}, il est nécessaire de connaître les pressions correspondantes à deux températures ; en portant ces valeurs dans l'équation (VIII, 10), on obtient un système de deux équations à deux inconnues (L_{vap} et C) qu'il est facile de résoudre. Si on porte les valeurs trouvées dans l'équation (VIII, 10), il devient

* La possibilité de mettre une relation à étudier quelconque sous une forme linéaire simplifie beaucoup les calculs, car pour déterminer une *droite*, il suffit d'en connaître en tout deux points (c'est-à-dire, en l'occurrence, la pression de la vapeur à deux températures différentes). La position des autres points est alors facilement définie par interpolation ou extrapolation (graphique ou analytique). En revanche, pour construire une *courbe*, deux points sont insuffisants dans le cas général, et l'interpolation ou, *a fortiori*, l'extrapolation sont notablement plus difficiles à effectuer.

possible de l'appliquer, tant pour déterminer la pression à une température donnée que pour l'opération inverse. Les valeurs de L_{vap} obtenues par voie de calcul ont souvent en pratique la même précision que celles déterminées par la mesure directe de la chaleur de vaporisation.

L'établissement de l'équation (VIII, 10) n'est pas tout à fait rigoureux ; les hypothèses sur lesquelles elle repose ne sont valables que dans le domaine des pressions peu élevées ($p < 1$ atm). Toutefois, pour beaucoup de substances, par suite de la compensation mutuelle partielle des erreurs dues à ces hypothèses, cette équation peut, en pratique, être appliquée à des pressions plus élevées *.

Exemple. Le dioxyde de soufre liquide a une pression de vapeur saturée égale à $p_1 = 0{,}9138$ atm quand $t_1 = -12{,}0$ °C et à $p_2 = 1{,}091$ atm quand $t_2 = -8{,}0$ °C. Soit à déterminer la chaleur de vaporisation du dioxyde de soufre.

Solution. D'après l'équation (VIII, 11), et en utilisant les logarithmes décimaux, on peut écrire:

$$\log \frac{1{,}091}{0{,}9138} = \frac{L_{vap}}{2{,}303 \cdot 1{,}987} \left(\frac{1}{261{,}2} - \frac{1}{265{,}2} \right)$$

d'où on tire $L_{vap} = 6\,100$ cal/mole. Les déterminations calorimétriques aboutissent à $L_{vap} = 5\,900$ cal/mole, ce qui représente un écart de 3,3 %.

Nous avons considéré les applications de l'équation (VIII, 6) aux processus de vaporisation des liquides (plus précisément, aux équilibres dans les systèmes liquide-vapeur). Par une voie absolument analogue, elle peut s'appliquer aux processus de sublimation des corps solides, c'est-à-dire aux équilibres des systèmes solide-vapeur.

Etudions l'application de l'équation (VIII, 6) aux systèmes solide-liquide, c'est-à-dire à la détermination de la relation entre la température de fusion et la pression extérieure.

---

* Pour calculer la pression de vapeur saturée d'un liquide, on a recours aux différentes équations empiriques. L'équation d'Antoine qui relie la pression et la température (t °C) sous la forme suivante:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C}$$

est la plus largement utilisée.

A, B et C sont les constantes individuelles empiriques. Pour les déterminer, il faut connaître la pression de vapeur saturée du liquide donné à trois températures au moins. Cette relation exprime bien la dépendance envisagée. On peut la représenter également de la façon suivante:

$$t = \frac{B}{A - \log p} - C,$$

qui permet de définir facilement la température correspondant à la valeur donnée de la pression.

Sachant que les variations de volume sont insignifiantes dans ces processus et qu'elles sont beaucoup plus petites que celles correspondant aux condensations ou aux vaporisations, on peut conclure que la température de fusion est très peu sensible aux variations de la pression extérieure.

Si nous écrivons l'équation (VIII, 6) sous la forme:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{L_f} \qquad \text{(VIII, 12)}$$

nous pouvons déterminer cette influence si on connaît la chaleur molaire de fusion L_f, ainsi que les volumes molaires de la substance à l'état cristallin et à l'état liquide V_s et V_l. La fusion de presque toutes les substances est accompagnée d'une augmentation de leur volume, c'est-à-dire que $(V_l - V_s) > 0$. Comme toutes les autres grandeurs de second membre de l'équation sont, elles aussi, positives, on a $\frac{dT}{dp} > 0$, c'est-à-dire que la température de fusion s'élève avec l'augmentation de la pression. L'augmentation de la pression provoque, au contraire, un abaissement de la température de fusion pour les quelques substances dont la fusion s'accompagne d'une diminution du volume (ces substances sont notamment la glace ordinaire, le bismuth, le gallium, le germanium, certaines sortes de fonte, etc.).

Exemple. On sait que la chaleur de fusion de la glace à 0 °C est égale à 1 436 cal/mole = 59,3 l·atm/mole. Le volume molaire de la glace à cette température est de 19,652 ml, celui de l'eau liquide de 18,018 ml. Soit à déterminer la relation entre la température de fusion et la pression.

Solution. En portant les valeurs connues dans l'équation (VIII, 12), nous obtenons:

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{273{,}15 \cdot \frac{19{,}652 - 18{,}018}{1\,000}}{59{,}3} = -0{,}007\ 53 \text{ degré/atm}$$

c'est-à-dire que la température de fusion de la glace s'abaisse de 0,007 53° quand la pression augmente de 1 atm (les mesures directes indiquent une valeur de 0,007 6°).

L'équation (VIII, 12) permet, de même, de déterminer l'influence de la pression sur la température des transformations polymorphes.

§ 92*. Le potentiel chimique. La fonction appelée *potentiel chimique* et désignée par μ a une grande importance dans la thermodynamique chimique. Cette fonction caractérise l'état d'un composant quelconque i dans une phase de composition donnée et dans des conditions extérieures déterminées; elle est formellement définie par l'égalité

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_1,\,n_2,\,\ldots\,n_{i-1},\,n_{i+1},\,\ldots\,n_k} \qquad \text{(VIII, 13)}$$

ou par certaines autres relations. Cette égalité détermine le potentiel chimique comme l'accroissement que subit l'énergie de Gibbs d'une phase donnée quand on ajoute une quantité supplémentaire du composant considéré, la température, la pression et la quantité de chacun des $(K-1)$ composants restants étant constantes. De plus

$$G=\Sigma\mu_i n_i \quad \text{et} \quad (dG)_{T,\,p}=\Sigma\mu_i\, dn_i \qquad \text{(VIII, 14)}$$

où $\Sigma\mu_i\, dn_i$ est la somme algébrique des termes $\mu_i\, dn_i$.

On peut montrer que les dérivées partielles analogues de l'un quelconque des quatre potentiels thermodynamiques fondamentaux G, F, H, U (§ 82) sont égales entre elles quand la quantité de chacun des composants restants est invariable et que les paramètres extérieurs de l'état restent constants; par exemple le potentiel chimique du premier composant peut être défini par n'importe laquelle des égalités suivantes:

$$\mu_1=\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,\,p,\,n_2,\,n_3,\,\ldots,\,n_k}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T,\,v,\,n_2,\,n_3,\,\ldots,\,n_k}=$$
$$=\left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{S,\,p,\,n_2,\,n_3,\,\ldots,\,n_k}=\left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,\,v,\,n_2,\,n_3,\,\ldots,\,n_k} \qquad \text{(VIII, 15)}$$

Dans le cas général, le potentiel chimique dépend tant de la concentration d'un composant donné que de la nature et de la concentration de chacun des autres composants de la phase considérée. Ce n'est que dans le cas le plus simple, celui d'un mélange de gaz parfaits, que μ_i ne dépend ni de la nature ni de la concentration des autres composants et qu'il est déterminé, à température constante, par la relation

$$\mu_i=\mu_i^\circ+RT\,\ln p_i \qquad \text{(VIII, 16)}$$

où p_i est la pression partielle du composant i dans le mélange;

μ_i° la valeur de μ_i quand $p_i = 1$ atm.

Pour les mélanges de gaz réels, il convient de remplacer, dans l'équation (VIII, 16), p_i par la fugacité f_i.

Le potentiel chimique est une grandeur qui caractérise l'aptitude d'un composant donné à quitter une phase donnée (par évaporation, dissolution, cristallisation, interaction chimique, etc.). Lors d'une transition de phase, le potentiel chimique joue le rôle d'un facteur d'intensité, tandis que la masse du composant qui change de phase joue celui du facteur d'extension. Le passage d'un composant donné ne peut s'effectuer spontanément que d'une phase où son potentiel chimique est plus grand à celui où il est plus petit. Ce passage est accompagné d'une diminution du potentiel chimique du composant dans la première phase et par l'augmentation de celui-ci dans la seconde. A la suite du processus, la différence des potentiels chimiques du composant considéré dans ces deux phases diminue; la valeur du potentiel chimique du composant devient égale dans les deux phases, et l'état d'équilibre est atteint.

Pour établir les conditions de l'équilibre de phase (§ 88) et la règle des phases (§ 89), nous avons eu recours, dans le domaine des pressions de vapeur peu élevées, à la comparaison des pressions de vapeur saturée d'un composant donné au-dessus des différentes phases. Cette propriété caractérise aussi l'aptitude d'un composant à quitter une phase donnée. Toutefois, ce raisonnement n'est satisfaisant que dans le domaine des pressions de vapeur peu élevées, c'est-à-dire quand les lois des gaz parfaits et, par conséquent, l'équation (VIII, 16), peuvent être appliquées. Dans le cas général, il conviendrait de comparer non les pressions mais les fugacités de la vapeur saturée ou, ce qui est plus général, les potentiels chimiques. On peut montrer que, dans le cas général,

la condition d'équilibre pour toutes les transitions de phase dans un système hétérogène quelconque s'énonce comme suit:

à l'équilibre, le potentiel chimique de chacun des composants doit être le même pour toutes les phases du système.

(Pour toute phase à un seul composant, le potentiel chimique de ce composant est égal à son énergie de Gibbs molaire.)

A température et à pression constantes (de même qu'à température et volume constants), la condition générale d'un processus spontané direct, qu'il soit homogène ou hétérogène (réaction chimique ou transition de phase), est donnée par l'inégalité

$$\Sigma\mu_i \, dn_i < 0 \qquad \text{(VIII, 17)}$$

Dans ce cas, l'égalité

$$\Sigma\mu_i \, dn_i = 0 \qquad \text{(VIII, 18)}$$

correspond à l'équilibre. Cette relation montre que la somme algébrique des produits des potentiels chimiques (μ_i) des composants par la variation du nombre de moles de ces derniers (dn_i) est inférieure à zéro dans le premier cas (VIII, 17) et nulle dans le second (VIII, 18). C'est de ces relations que découlent les conditions de la possibilité d'un passage spontané des composants d'une phase à l'autre et les conditions d'équilibre de ces processus. On peut en déduire rigoureusement les conditions d'un processus spontané et les conditions d'équilibre des réactions chimiques homogènes et hétérogènes (loi d'action de masse, équation de l'isotherme d'une réaction, etc.) que nous examinerons aux paragraphes suivants. Toutefois nous devrons y recourir à des raisonnements simplifiés et quelquefois moins rigoureux.

§ 93. Loi d'action de masse. Constantes d'équilibre. Les états d'équilibre stable sont caractérisés par les conditions générales suivantes (§ 83):

1) l'invariance de l'état d'équilibre du système, les facteurs extérieurs restants constants;

2) la mobilité de l'équilibre (c'est-à-dire le retour spontané à l'équilibre quand cesse l'action extérieure qui aurait provoqué un écart peu notable du système de l'état d'équilibre);

3) le caractère dynamique de l'équilibre, c'est-à-dire qu'il s'établit et se conserve par suite de l'égalité des vitesses du processus inverse et du processus direct;

4) la possibilité de parvenir à l'équilibre par deux côtés opposés;

5) une valeur minimale de G (ou de F) dans le processus isobare isothermique (ou isochore isothermique) ou les extrêmes correspondantes d'une autre fonction caractéristique lors d'autres processus.

Les conditions concrètes des *équilibres chimiques* se déduisent des conditions générales que nous venons d'énumérer. La *loi d'action de masse* (ou des constantes d'équilibre) est l'expression de ces conditions pour les systèmes homogènes.

La relation entre le sens d'une réaction chimique et la concentration des substances réagissantes a été établie par Berthollet (1801-1803) pour les substances en solution, par Sainte-Claire Deville (1857) et par Békétov (1865) en fonction de la pression des subs-

tances gazeuses. Békétov a montré le premier que « l'activité chimique des gaz dépend de la pression, que suivant cette pression, la réaction peut même s'effectuer dans le sens inverse » et que « l'activité d'un gaz *est proportionnelle à la pression ou à la masse* ».

Dans les cours de chimie générale, on aboutit à l'équation de la constante d'équilibre par une voie cinétique, en considérant l'égalité des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse et la vitesse de la réaction en fonction de la concentration des substances réagissantes. De la même façon, Guldberg et Waage ont établi, en 1867, la loi d'action de masse. Toutefois, cette méthode n'est applicable qu'aux réactions relativement simples. Dans le cas général, il convient de recourir à un raisonnement thermodynamique.

Exposons ce raisonnement dans le cas où la réaction se produit à température et à pression constantes et où les lois des gaz parfaits sont valables pour toutes les substances entrant en réaction.

Pour un système quelconque, on a la relation

$$G = \Sigma n_i \overline{G}_i \qquad \text{(VIII, 19)}$$

où G_i est l'énergie de Gibbs d'une mole de composant i;
n_i le nombre de moles de ce composant.

A l'aide de l'équation (VII, 59) et compte tenu de l'égalité pour tous les gaz parfaits, de la fugacité du composant i et de sa pression partielle, nous pouvons établir que

$$\overline{G}_i = G_i^\circ + RT \ln p_i \qquad \text{(VIII, 20)}$$

d'où, d'après (VIII, 19) :

$$G = \Sigma n_i G_i^\circ + RT \Sigma n_i \ln p_i$$

La variation de G dans la réaction est égale à la différence de ses valeurs pour les substances finales et les substances initiales :

$$\Delta G = G_{\text{fin}} - G_{\text{init}}$$

ou

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT \Sigma n_i \ln p_i)_{\text{fin}} - (RT \Sigma n_i \ln p_i)_{\text{init}} \qquad \text{(VIII, 21)}$$

où

$$\Delta G^\circ = (\Sigma n_i G_i^\circ)_{\text{fin}} - (\Sigma n_i G_i^\circ)_{\text{init}}$$

ΔG° est appelé *variation standard de l'énergie de Gibbs*. A température donnée, ΔG° est une grandeur constante pour la réaction considérée, puisque dans ces conditions les valeurs standard des potentiels de chaque composant de la réaction sont invariables.

Considérons l'état d'équilibre. Dans ce cas $\Delta G = 0$ et, par conséquent, le second membre de l'équation (VIII, 21) est égal à zéro. Les grandeurs ΔG° et RT sont invariables à température constante,

ce qui entraîne l'invariabilité de la différence

$$(\Sigma n_i \ln p_i)_{\text{fin}} - (\Sigma n_i \ln p_i)_{\text{init}}$$

Désignons cette différence par $\ln K_p$:

$$(\Sigma n_i \ln p_i)_{\text{fin}} - (\Sigma n_i \ln p_i)_{\text{init}} = \ln K_p \qquad \text{(VIII, 22)}$$

où K_p est une certaine grandeur, constante à la température donnée (car, par hypothèse, ln K_p est constant pour toute température donnée).

Considérons la réaction chimique gazeuse homogène suivante:

$$b\text{B} + d\text{D} \rightleftarrows q\text{Q} + r\text{R} \qquad \text{(VIII, 23)}$$

où b, d, q et r sont les coefficients stœchiométriques des symboles des substances B, D, Q, et R.

L'équation (VIII, 22) s'exprime, pour cette réaction, par l'égalité

$$\ln \frac{p_{\text{Q}}^q \cdot p_{\text{R}}^r}{p_{\text{B}}^b \cdot p_{\text{D}}^d} = \ln K_p$$

d'où

$$\boxed{\frac{p_{\text{Q}}^q \cdot p_{\text{R}}^r}{p_{\text{B}}^b \cdot p_{\text{D}}^d} = K_p} \qquad \text{(VIII, 24)}$$

La constante K est appelée *constante d'équilibre*. Pour une réaction donnée, elle ne dépend que de la température.

Il est possible de trouver une autre expression de la constante d'équilibre en portant dans la relation (VIII, 24) les valeurs des pressions partielles déterminées par l'équation d'état des gaz parfaits:

$$p_i = \frac{n_i RT}{v} = c_i RT$$

où c_i est la concentration du composant i exprimée en moles par litre.

Il s'ensuit:

$$\frac{c_{\text{Q}}^q \cdot c_{\text{R}}^r}{c_{\text{B}}^b \cdot c_{\text{D}}^d} (RT)^{q+r-b-d} = K_p$$

ou encore

$$K_p (RT)^{-(q+r-b-d)} = \frac{c_{\text{Q}}^q \cdot c_{\text{R}}^r}{c_{\text{B}}^b \cdot c_{\text{D}}^d} = K_c \qquad \text{(VIII, 25)}$$

La constante d'équilibre K_c ne dépend que de la température, puisque le premier membre de la relation (VIII, 25) ne contient pas de

grandeurs variables à température constante. Numériquement K_c ne coïncide avec K_p que pour les réactions qui s'effectuent sans variation du nombre de molécules, c'est-à-dire telles que

$$q + r = b + d$$

En recourant à l'équation (VII, 57) au lieu de (VII, 56), on obtient l'expression de la constante d'équilibre pour les gaz réels, analogue à (VIII, 24) mais contenant les fugacités des composants du mélange réactif au lieu de leurs pressions partielles:

$$\frac{f_{\mathrm{Q}}^{q} \cdot f_{\mathrm{R}}^{r}}{f_{\mathrm{B}}^{b} \cdot f_{\mathrm{D}}^{d}} = K_f \qquad \text{(VIII, 26)}$$

Il est possible de même d'introduire le coefficient d'activité γ_i en utilisant l'égalité $f_i = \gamma_i p_i$. La relation (VIII, 24) découle de (VIII, 26) pour des systèmes dans lesquels $\gamma = 1$ pour tous les composants.

Des relations analogues à (VIII, 25) peuvent être établies pour les réactions se déroulant dans les solutions diluées. Dans le cas de solutions de concentration plus élevée et dans celui de gaz réels, il convient de remplacer la concentration des composants c_i par leur activité a_i (§ 86). La constante d'équilibre K_a est alors déterminée par l'expression

$$\boxed{\frac{a_{\mathrm{Q}}^{q} \cdot a_{\mathrm{R}}^{r}}{a_{\mathrm{B}}^{b} \cdot a_{\mathrm{D}}^{d}} = K_a} \qquad \text{(VIII, 27)}$$

qui peut être obtenue par la même démarche dans le cas général et qui est l'expression la plus générale de la loi considérée. Ainsi, l'équation (VIII, 25) se déduit de cette expression si $a_i = c_i$, c'est-à-dire si les gaz sont parfaits ou les solutions diluées.

Toutes ces relations qui relient les pressions partielles, les concentrations, les fractions molaires, les fugacités ou les activités des composants dans les expressions des constantes d'équilibre K_p, K_c, K_f et K_a sont appelées *loi d'action de masse* *.

La loi d'action de masse a une très grande importance dans l'étude des équilibres chimiques. Elle montre que la relation entre les concentrations, exprimée par la constante d'équilibre, ne dépend

* On s'en sert aussi pour la dépendance entre la vitesse des réactions chimiques et la concentration des corps réagissants (§ 189).

Toutes les manières d'exprimer les constantes d'équilibre sont applicables, tant aux systèmes à température et à pression constantes qu'aux systèmes à volume et à température invariables.

Parfois, les constantes d'équilibre utilisées sont les inverses des expressions (VIII, 24) à (VIII, 27).

pas du choix par lequel nous considérons les unes ou les autres des substances réagissantes comme initiales, ni des quantités relatives dans lesquelles elles rentrent en réaction. Ainsi, dans la formation de l'iodure d'hydrogène suivant la réaction :

$$H_2+I_2=2HI$$

quand les substances initiales sont l'hydrogène et l'iode, la réaction s'effectue d'abord dans le sens de la formation de l'iodure d'hydrogène et sa vitesse dépend des pressions partielles de l'hydrogène et de l'iode au moment initial. A mesure que le processus se prolonge, la vitesse de la réaction directe diminue par suite de la diminution de la concentration de l'hydrogène et de l'iode ; par ailleurs, à mesure que l'iodure d'hydrogène se forme, sa pression partielle augmente progressivement et la vitesse de la réaction inverse s'accroît. En définitive, les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse s'égalisent et un état d'équilibre chimique s'établit.

Une situation identique est atteinte si on prend l'iodure d'hydrogène en qualité de substance de départ. Dans ce cas, il y aura d'abord seulement une dissociation de ce composé. Mais à mesure que la concentration de l'iodure d'hydrogène diminue, la vitesse de cette réaction décroît ; en même temps, par suite de l'accumulation d'iode et d'hydrogène, la réaction de formation de l'iodure d'hydrogène s'accélère. En définitive, les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse deviennent égales et l'équilibre est atteint. Puisque dans les deux cas c'est l'égalité des vitesses des deux réactions opposées qui conditionne l'équilibre, il en résulte la même expression de la constante d'équilibre de la réaction. La fig. 77 représente les variations de la pression partielle de l'iodure d'hydrogène en fonction du temps, obtenues lors de l'étude des réactions de dissociation et de formation de HI.

Mais tout cela *ne signifie pas* que dans la réaction considérée, la *composition* du mélange gazeux à l'équilibre et à température constante est la même, quelle que soit la proportion des composants du mélange initial ; cela veut dire que la *relation entre les concentrations des composants* exprimée par la constante d'équilibre K_c est invariable. Ce n'est que lorsque cette relation entre les pressions partielles est respectée que les *vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse sont égales entre elles et que l'énergie de Gibbs du système est minimale.*

Ainsi, quand on introduit dans un système chimique en équilibre une quantité supplémentaire de l'une des substances entrant en réaction, on peut de ce fait augmenter la proportion de la deuxième substance ou au contraire diminuer la concentration de la troisième.

L'établissement de la constante d'équilibre est fondé sur le fait qu'à l'équilibre on a $dG = 0$. La fig. 78 représente les valeurs de G du système constitué de H_2, I_2 et HI, où I_2 et H_2 sont dans une proportion molaire de 1 : 1. La courbe qui figure l'énergie de Gibbs passe par un minimum au point A, qui correspond à l'équilibre stable (en ce point $dG = 0$). Pour toute autre proportion de HI, la réaction qui se déroule spontanément dans ces conditions ne peut s'effectuer que dans le sens rapprochant la composition du système de celle correspondant au point A (ce sens est indiqué par une flèche sur la figure).

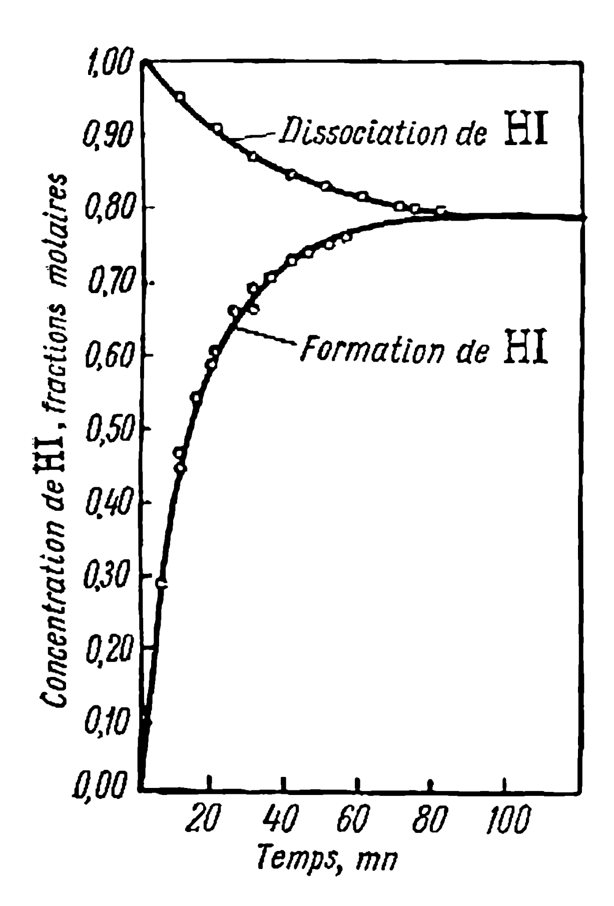


Fig. 77. Etablissement de l'équilibre dans les réactions de formation et de dissociation de l'iodure d'hydrogène

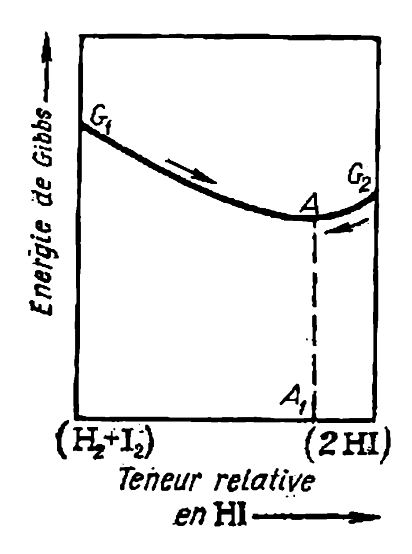


Fig. 78. Energie de Gibbs des mélanges ($H_2 + I_2$) et 2HI en l'absence d'interaction chimique

L'une des conséquences les plus importantes de la loi d'action de masse est la relation qui existe entre les pressions partielles (ou les concentrations) de toutes les substances réagissantes.

Dans les conditions d'équilibre les pressions partielles (ou les concentrations) de toutes les substances entrant en réaction sont liées entre elles. Il n'est pas possible de modifier la pression partielle (ou la concentration) de l'une quelconque des substances sans entraîner la modification des pressions partielles (ou des concentrations) de toutes les autres substances réagissantes qui provoque le retour à la valeur numérique initiale de la constante d'équilibre dans les conditions données.

Si on introduit dans un système en équilibre, correspondant par exemple à (VIII, 23), une certaine quantité de substance B, l'interaction de celle-ci avec la substance D entraînera la formation de quantités supplémentaires de substances Q et R. En définitive, un état d'équilibre sera atteint, pour lequel les pressions partielles p_Q et p_R seront plus grandes que les pressions initiales correspondantes ; la pression p_D diminuera, tandis que p_B augmentera, mais dans une mesure moindre que celle qui correspond à la quantité supplémentaire de cette substance. Quand l'équilibre sera atteint, les vitesses des réactions directe et inverse s'égaliseront à nouveau (mais elles seront distinctes des vitesses initiales) ; la relation entre les pressions partielles de toutes les substances entrant en réaction reprendra la valeur numérique initiale de la constante d'équilibre K_p, quoique le taux des divers composants ait varié. On montre que la modification de composition dont il est question découle de la loi générale du déplacement de l'équilibre (§ 87).

§ 94. Equation de l'isotherme d'une réaction chimique. Nous établirons cette équation dans le cas où la réaction s'effectue à température constante, que les pressions partielles de toutes les substances entrant en réaction sont invariables et les lois des gaz parfaits applicables. Nous avons abouti, au § 93, à l'équation (VIII, 21) qui est valable dans ces conditions:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (RT\Sigma n_i \ln p_i)_{fin} - (RT\Sigma n_i \ln p_i)_{init} \quad \text{(VIII, 28)}$$

La grandeur ΔG° peut être exprimée par l'intermédiaire de la constante d'équilibre. Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$ on obtient, d'après (VIII, 22), l'expression *:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{(VIII, 29)}$$

Convenons de marquer d'un accent les pressions partielles des composants p_i' relatives à une composition arbitrairement donnée du système réagissant, réservant la notation dépourvue d'accents aux conditions d'équilibre. D'après (VIII, 29) on peut écrire la relation (VIII, 28) sous la forme:

$$\Delta G = RT\left[(\Sigma n_i \ln p_i')_{fin} - (\Sigma n_i \ln p_i')_{init} - \ln K_p\right] \quad \text{(VIII, 30)}$$

---

* Dans le cas général (non seulement pour les gaz parfaits), quand on recourt à la fugacité ou à l'activité au lieu de la pression, on aboutit à une relation analogue, contenant K_f ou K_a au lieu de K_p:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

Dans le cas particulier de la réaction (VIII, 23), les équations (VIII, 28) et (VIII, 30) peuvent s'écrire :

$$\Delta G = RT\left(\ln \frac{p_Q'^q \cdot p_R'^r}{p_B'^b \cdot p_D'^d} - \ln K_p\right) \quad \text{(VIII, 31)}$$

ou en y portant la valeur de ΔG° et en y remplaçant les pressions par les activités, nous obtenons dans le cas général (qui comprend les réactions mettant en jeu les gaz réels, les solutions, etc.) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_Q'^q \cdot a_R'^r}{a_B'^b \cdot a_D'^d} \quad \text{(VIII, 32)}$$

Pour les processus se déroulant à température et à volume constants, des relations identiques expriment les variations de l'énergie de Helmholtz ΔF. Ainsi, quand on exprime la composition du système par les concentrations, on aboutit à la relation suivante, valable pour les gaz parfaits ou les solutions diluées :

$$\Delta F = RT\left(\ln \frac{c_Q'^q \cdot c_R'^r}{c_B'^b \cdot c_D'^d} - \ln K_c\right) \quad \text{(VIII, 33)}$$

Ces équations s'appellent *équations de l'isotherme de la réaction chimique* (ou *équations de Van't Hoff*) *.

Si les lois des gaz parfaits ne s'appliquent pas aux substances entrant en réaction, il convient de remplacer, dans l'équation (VIII, 31), les pressions partielles des composants et la constante d'équilibre K_p par leurs fugacités et la constante K_f. Dans le cas des gaz réels ou des solutions non diluées, il faut aussi remplacer, dans l'équation (VIII, 33), la concentration et la constante d'équilibre K_c par l'activité et la constante K_a.

A pression et à température constantes, ou à température et à volume constants, toute réaction ne peut se dérouler spontanément que dans le sens du décroissement de l'énergie correspondant, c'est-à-dire avec $\Delta G < 0$ ou $\Delta F < 0$. A l'aide des équations (VIII, 31) à (VIII, 33), il est possible de calculer ΔG ou ΔF pour une réaction donnée ayant une composition définie et de déterminer dans quel sens et jusqu'à quelle limite la réaction peut se dérouler dans les conditions considérées.

§ 95. L'affinité chimique. Ce terme, pas très satisfaisant mais généralement admis, exprime l'aptitude qu'ont des substances données à entrer en interaction chimique. Avant le développement de la théorie des équilibres chimiques, il y eut des tentatives d'utiliser

* Pour les réactions dans les gaz parfaits $\Delta G = \Delta F$.

l'effet thermique des réactions pour déterminer l'affinité chimique. On considéra que celle-ci est fonction de la quantité de chaleur dégagée. On en déduisit que seules les réactions qui étaient accompagnées d'un dégagement de chaleur pouvaient être spontanées (*principe de Berthelot*, 1867). Mais, comme l'indiquait déjà, en 1875, D. Mendéléev, l'existence des réactions accompagnées d'une absorption de chaleur infirme cette hypothèse. Il est évident que toute réaction réversible peut s'effectuer tant dans le sens direct que dans le sens inverse, en fonction de la concentration des substances réagissantes. L. Potylitsyne démontra dans ses travaux de 1874 la fausseté du principe de Berthelot dans le cas général, et sa validité dans le cas où $T = 0$.

En appliquant la méthode thermodynamique à l'étude de ces questions, Horstmann (1873), Gibbs (1874), Potylitsyne (1874) et Van't Hoff (1885) ont établi que la possibilité d'une réaction spontanée dépendait tant de son effet thermique que de la variation de l'entropie et de la concentration des corps réagissants. Cette possibilité est caracterisée par les conditions générales des processus spontanés (§ 82) et par l'équation de l'isotherme de la réaction.

Il est possible de comparer les différentes réactions chimiques suivant leur aptitude à un déroulement spontané. Une telle comparaison est, en général, à effectuer dans les conditions où tous les composants des réactions se trouvent dans leurs *états standard*, c'est-à-dire quand ils sont tous des liquides purs et des corps solides sous la pression de 1 atm, ou quand ils sont en solution ou à l'état gazeux et qu'ils ont chacun une activité égale à l'unité. On peut admettre que pour les gaz soumis à des pressions peu élevées, cette condition ($a_i = 1$) correspond à l'état où les *pressions partielles* de chaque composant sont égales à 1 atm. Par exemple, pour la réaction (VIII, 23), cette condition implique:

$$p'_{\mathrm{B}} = p'_{\mathrm{D}} = p'_{\mathrm{Q}} = p'_{\mathrm{R}} = 1 \text{ atm}$$

Dans ce cas, le membre $\ln \dfrac{p'^{q}_{\mathrm{Q}} \cdot p'^{r}_{\mathrm{R}}}{p'^{b}_{\mathrm{B}} \cdot p'^{d}_{\mathrm{D}}}$ s'annule et l'équation (VIII, 31) devient évidemment (VIII, 29):

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \qquad \text{(VIII, 34)}$$

La valeur de ΔG qui correspond à ces conditions est marquée par l'indice supérieur °. Dans le cas général, des relations analogues sont obtenues en exprimant la constante d'équilibre par K_f ou K_a.

Il convient de souligner que ce n'est pas la pression totale du système qui doit être égale à 1 atm mais la pression partielle de chacun des composants de la réaction. La pression totale dans les différentes réactions peut ne pas être la même, et elle sera mesurée

par le même nombre d'atmosphères qu'il y a de substances gazeuses réagissantes. Dans la réaction (VIII, 23), elle est égale à 4 atm, dans celle de la synthèse de l'ammoniac à 3 atm, etc.

La grandeur ΔG° détermine la variation de l'énergie de Gibbs quand b moles de substance B et d moles de substance D entrent en interaction pour former q moles de substance Q et r moles de substance R, dans des *conditions invariables*, c'est-à-dire en particulier dans les conditions où l'interaction considérée ne modifie pratiquement pas les pressions partielles de départ.

A l'aide de l'équation (VIII, 33), on peut obtenir une relation analogue à (VIII, 29), à la condition que la *concentration de chaque composant de la réaction* (ou dans le cas général, son activité) *soit égale à l'unité*:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c \qquad \text{(VIII, 35)}$$

L'expression correspondante de K_a s'ensuit. La valeur de ΔF relative à ces conditions est marquée par l'indice supérieur °.

Nous avons vu que la possibilité d'une réaction spontanée est caractérisée par la décroissance de l'énergie de Gibbs. On a, pour les processus isothermiques:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(VIII, 36)}$$

c'est-à-dire que ΔG est déterminée par deux composantes: l'effet thermique ΔH et le terme d'entropie $T\Delta S$. Si tous les composants de la réaction sont à l'état standard le terme $T\Delta S^\circ$ décroît avec la diminution de la température; il devient très petit au voisinage de $T = 0$, aussi, dans des conditions de très basses températures, ΔG° dépend surtout de l'effet thermique de la réaction. De plus, la possibilité d'une réaction spontanée correspond à son caractère exothermique. A la température $T = 0$ ou dans son voisinage, le principe de Berthelot devient valable. Au contraire, la valeur du facteur entropie croît rapidement aux très hautes températures, puisque la valeur de ΔS° ne varie pas beaucoup avec la température, et qu'elle est multipliée par T dans le terme $T\Delta S^\circ$ *. Dans un grand nombre de branches de la technique moderne, les processus s'effectuent à des températures très élevées. Il en résulte la nécessité de développer les méthodes du calcul de l'entropie des composés chimi-

* Tout cela se rapporte seulement aux valeurs standard de ΔH°, ΔS° et ΔG°. Dans le cas général, à une température quelconque, la variation d'entropie dans une réaction donnée peut avoir n'importe quelle valeur suivant le rapport de concentrations des corps réagissants. En particulier, à toute température, à l'équilibre $\Delta H = T\Delta S$, c'est-à-dire que l'influence des facteurs énergie et entropie est la même, alors que pour des rapports de concentrations hors d'équilibre, la réaction se déroulera dans un sens (si le facteur énergétique prédomine) ou dans un autre (sous l'influence dominante du facteur entropique) selon la composition du système réactionnel.

ques à de très hautes températures et de la variation de l'entropie lors de réactions chimiques et d'autres processus dans ces conditions.

Pour apprécier le rôle du facteur entropie, il faut tenir compte de ce que les variations de l'entropie sont en général plus importantes en valeur absolue dans les processus qui entraînent une variation sensible du volume des produits gazeux et, en premier lieu, le dégagement et l'absorption des gaz. Inversement, dans les réactions dont toutes les substances sont à l'état cristallin, ΔS ne peut pas être grand. En général, les valeurs de ΔS sont également faibles dans les réactions gazeuses homogènes se déroulant sans variation du nombre de molécules, et, tout particulièrement, si les produits de réaction sont analogues aux substances de départ par leur structure moléculaire.

On peut tirer des équations (VIII, 29) et (VIII, 36), la relation

$$R \ln K_a = \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \qquad \text{(VIII, 37)}$$

qui indique directement l'influence des facteurs entropie et énergie sur les constantes d'équilibres des réactions chimiques. Plus la réaction peut s'effectuer dans le sens direct, plus la valeur numérique de la constante d'équilibre est grande et plus la diminution de l'enthalpie (ou de l'énergie interne) et l'augmentation de l'entropie sont importantes. Cette relation montre clairement qu'avec l'augmentation de la température, la valeur relative de l'effet thermique à l'équilibre diminue; cette dernière devient insignifiante à de très hautes températures (plusieurs milliers de degrés). Aux basses températures, le terme $\frac{\Delta H^\circ}{T}$ devient au contraire très grand en valeur absolue et il peut déterminer pour l'essentiel l'état d'équilibre.

§ 96. Equations de l'isobare et de l'isochore d'une réaction chimique. En différentiant l'équation de l'isotherme de la réaction (VIII, 31) suivant T, compte tenu de ce que p'_{Q}, p'_{R}, p'_{B}, p'_{D} sont données et qu'elles ne dépendent donc pas de la température, nous obtenons :

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = R \ln \frac{p'^{q}_{\mathrm{Q}} \cdot p'^{r}_{\mathrm{R}}}{p'^{b}_{\mathrm{B}} \cdot p'^{d}_{\mathrm{D}}} - R \ln K_p - pT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Portons dans l'équation (VII, 46) $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_p$ la valeur de ΔG tirée de (VIII, 31) et l'expression obtenue de $\frac{d(\Delta G)}{dT}$;

nous aurons

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

d'où

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}} \qquad \text{(VIII, 38)}$$

Ces équations établissent la relation entre la variation de la constante d'équilibre, d'une part, et la température et l'effet thermique d'une réaction, d'autre part. Elles s'appliquent aux processus se déroulant à pression constante, on les appelle *équations de l'isobare de la réaction.*

Pour les processus se déroulant à volume constant, on trouve l'équation suivante, tout à fait analogue à la précédente:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \text{(VIII, 39)}$$

qui relie les variations de la constante d'équilibre à la température et à l'effet thermique de la réaction à volume constant; c'est l'*équation de l'isochore de la réaction.*

En examinant ces équations, on se rend compte aisément qu'elles sont les expressions quantitatives de la déduction de la loi générale du déplacement de l'équilibre (§ 87), qui dit qu'une *élévation de la température entraîne toujours un déplacement de l'équilibre dans le sens du processus endothermique.*

En effet, considérons par exemple la réaction de synthèse de l'ammoniac:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Son déroulement de gauche à droite provoque un dégagement de chaleur, c'est-à-dire que $\Delta H < 0$; nous en concluons, conformément à (VIII, 38), que pour cette réaction $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0$ et donc que $\left(\frac{\partial K_p}{\partial T}\right)_p < 0$. Cela signifie que la constante d'équilibre $K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} p^3_{H_2}}$ décroît avec l'élévation de la température, c'est-à-dire que la proportion de l'ammoniac diminue et que l'équilibre se déplace vers la gauche. En d'autres termes, dans ce cas aussi, l'équilibre se déplace dans le sens du processus endothermique quand la température s'élève.

Les équations de l'isochore et de l'isobare d'une réaction caractérisent les variations de la constante d'équilibre avec la température. Elles déterminent cette dépendance sous une forme différentielle. Habituellement, il est indispensable de les intégrer avant

de pouvoir calculer en pratique les équilibres à diverses températures.

Sous leur forme analytique, les équations (VIII, 38) et (VIII, 39) sont absolument identiques à l'équation de Clausius-Clapeyron (VIII, 9).

En séparant les variables dans l'équation (VIII, 38), on peut écrire :

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \qquad \text{(VIII, 40)}$$

Cette équation peut être intégrée si la relation entre la température et l'effet thermique est connue.

Dans le cas le plus simple, on peut considérer que l'effet thermique de la réaction est indépendant de la température. Ceci équivaut à admettre que $\Delta C_p = 0$. Cette approximation sera souvent

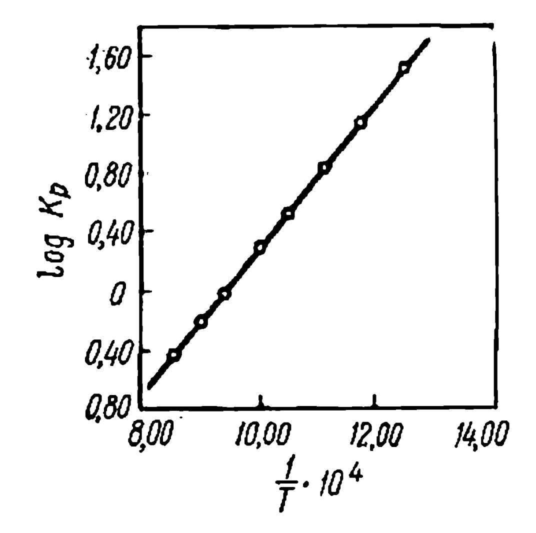


Fig. 79. Variation du logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température (dans la réaction $SO_2 + {}^1/_2 O_2 = SO_3$)

valable pour un petit intervalle de températures ou quand une grande précision n'est pas indispensable. Dans ce cas, on peut sortir ΔH du symbole d'intégration, et l'intégrale obtenue sera de la forme :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \qquad \text{(VIII, 41)}$$

qui est analogue à l'équation (VIII, 10) pour la pression de saturation de la vapeur, B est la constante d'intégration. Si l'équation (VIII, 37) est rapportée aux conditions pour lesquelles on peut admettre que ΔH° et ΔS° ne dépendent pas de la température, elle correspond à (VIII, 41) et $B = \frac{\Delta S^\circ}{R}$. Pour les méthodes de calcul basées sur la définition de ΔS°, voir plus loin (§§ 103 et 105). Si ΔS° est inconnue et que B n'est que la constante d'intégration, l'équation (VIII, 41) peut être résolue si on connaît l'effet thermique

ΔH de la réaction ainsi que la constante d'équilibre à une certaine température. Elle peut être également résolue si, l'effet thermique étant inconnu, on sait les valeurs de la constante d'équilibre à deux températures. Dans ces deux cas, à la suite de la détermination des valeurs numériques des constantes, nous aboutissons à une équation qui définit sous une forme explicite la relation entre la constante d'équilibre et la température. Sur le diagramme qui exprime le logarithme de K_p en fonction de $\frac{1}{T}$, cette équation est représentée par une droite (fig. 79).

Il convient de remarquer que si les données relatives à ΔS° manquent, l'équation (VIII, 41) ne permet de calculer la constante d'équilibre d'une réaction donnée à la température considérée que si on connaît la valeur de cette constante à une autre température (sinon la constante d'intégration B reste indéterminée).

On tire de l'équation (VIII, 39) une expression analogue pour les processus isochores

$$\ln K_c = -\frac{\Delta U}{RT} + B \qquad \text{(VIII, 42)}$$

Exemple. Soit à déterminer à 700 °K la constante d'équilibre K_a de la réaction

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

sachant qu'à 500 °K sa constante d'équilibre est $K_a = 2{,}138 \cdot 10^5$ et que son effet thermique dans cet intervalle de températures (500 à 700 °K) est $\Delta H =$ $= -23{,}4$ kcal.

Solution. Avec ces données, l'équation (VIII, 41) s'écrit, pour les deux températures:

$$\ln (2{,}138 \cdot 10^5) = \frac{23\,400}{R \cdot 500} + B$$

$$\ln K_{a,\,700} = \frac{23\,400}{R \cdot 700} + B$$

En soustrayant la première égalité de la seconde on obtient, après transformation:

$$\log K_{a,\,700} = \log (2{,}138 \cdot 10^5) + \frac{23\,400\,(500-700)}{2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 500 \cdot 700}$$

d'où on tire $\log K_{a,\,700} = 2{,}407$ et $K_{a,\,700} = 255$.

Une évaluation plus précise conduit à la valeur $K_{a,\,700} = 258$.

§ 97. Equilibres chimiques dans les réactions hétérogènes. Quand nous avions établi la loi d'action de masse pour les réactions chimiques homogènes (§ 93), nous avons supposé que tous les composants se trouvaient à l'état gazeux. Si des substances solides ou liquides entrant en réaction ne forment pas des solutions solides ou liquides, les unes avec les autres, ou avec les composants gazeux, la pression

partielle de chacune de ces substances à l'équilibre est une grandeur invariable * à température constante; elle est égale à la pression de vapeur saturée au-dessus de la phase pure de la substance donnée.

Soit, par exemple, le composant B à l'état cristallin dans la réaction (VIII, 23).

Si nous déterminons la constante d'équilibre de la réaction, comme nous l'avons déjà fait au § 93, nous obtiendrons:

$$K_p = \frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_B^{'b} \cdot p_D^d}$$

où p'_B est la pression de vapeur saturée du composant B, qui est une grandeur constante.

En réunissant $p_B^{'b}$ et K_p, nous formons une nouvelle constante $K_p \cdot p_B^{'b} = K'_p$, qui nous permettra d'écrire l'expression suivante de la constante d'équilibre d'une réaction hétérogène

$$K'_p = \frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_D^d} \qquad \text{(VIII, 43)}$$

Appliquons ce raisonnement à la réaction entre l'oxyde ferreux et l'oxyde de carbone, par exemple:

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

Comme l'oxyde ferreux et le fer sont à l'état solide, la constante d'équilibre pour cette réaction sera:

$$K'_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

c'est-à-dire que l'équilibre est atteint pour un *rapport* donné (constant à température invariable) des pressions partielles de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, rapport qui est indépendant des quantités relatives ou absolues d'oxyde ferreux et de fer.

Des relations encore plus simples régiront les réactions dans lesquelles il *ne se forme pas du tout de phases mixtes*, c'est-à-dire dans lesquelles chacune des substances réagissantes existe dans le système en réaction sous forme de phase indépendante. Arrêtons-nous d'abord aux réactions contenant une phase gazeuse, c'est-à-dire aux réactions dont l'un des composants est à l'état gazeux. Considérons, par exemple, la réaction de dissociation thermique du carbonate de calcium:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

* Cf. Chapitre XI pour les influences possibles des modifications de la superficie des phases condensées.

Puisque le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium sont dans les états condensés, $K'_p = p_{CO_2}$; donc la pression p_{CO_2} doit être, à chaque température donnée, une grandeur *constante*, indépendante de la quantité de carbonate de calcium et de celle d'oxyde de calcium que contient le système. Cette pression d'équilibre (p_{CO_2}) s'appelle *pression de dissociation* (ou *tension de dissociation*).

Nous parviendrons à un résultat identique pour toutes les réactions dont un seul composant est à l'état gazeux, en particulier pour les processus de dissociation des carbonates, des hydrates cristallisés, des ammoniacates, de certains oxydes, des sulfures, etc. Si les produits de la dissociation ne forment pas avec les substances de départ de solutions solides ou liquides, la *pression de dissociation varie avec la température et ne dépend pas de la quantité de l'une ou de l'autre des phases condensées* *.

La pression de dissociation croît très rapidement avec l'élévation de la température. Le *Tableau 21* rassemble les pressions de dissociation de quelques réactions.

Tableau 21

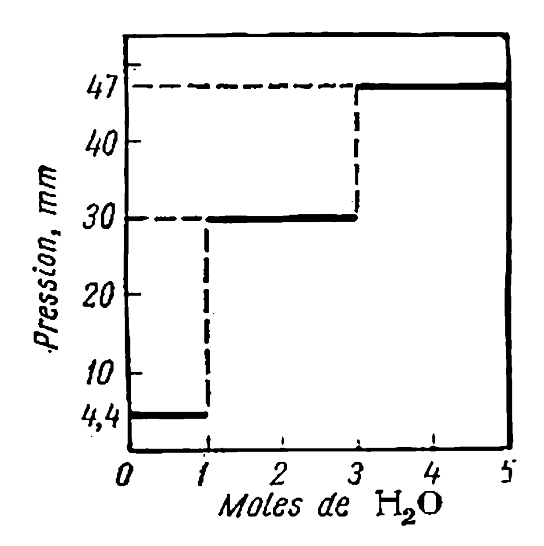
Pressions de dissociation *p* (mm Hg) dans quelques réactions

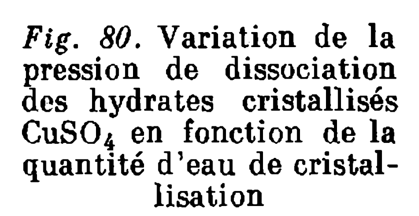
t °C	r	t °C	p	t °C	p	t °C	p
$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$		$Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$		$4CuO \rightleftarrows 2Cu_2O + O_2$		$MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O \rightleftarrows MgSO_4 \times 6H_2O + H_2O$	
624	4,95	35	9,2	900	12,6	14,95	4,87
800	201,3	100	234	1050	239	25,75	12,17
883	763,7	147	526	1100	557,1	31,05	18,68
900	992						

Les processus de calcination du calcaire, de la magnésite et de la dolomie sont les procédés industriels importants pour obtenir de la chaux, de la magnésie, de la dolomie caustique et du gaz carbonique. La calcination est généralement effectuée à la pression atmosphérique. Aussi la température à laquelle la pression de dissociation atteint 1 atm présente-t-elle un intérêt particulier. On l'appelle parfois *température de décomposition*. Pour le carbonate de calcium pur, elle est égale à 880 °C. A des températures plus basses, la dissociation du carbonate de calcium ne s'effectuera pas dans un

* La pression de dissociation dépend aussi de la structure du matériau, de la modification cristalline et de sa superficie (cf. § 140).

récipient ouvert (si on n'élimine pas le dioxyde de carbone qui se forme) *. A des températures au-dessus de 880° C la pression du dioxyde de carbone dépasse la pression extérieure et une dissociation énergique du carbonate de calcium commence. Ce phénomène peut être comparé au dégagement intense de vapeur à partir d'un liquide à la température d'ébullition. Il est indispensable de souligner qu'à une température quelconque au-dessus de 880 °C et à une pression




Fig. 80. Variation de la pression de dissociation des hydrates cristallisés $CuSO_4$ en fonction de la quantité d'eau de cristallisation

constante égale à 1 atm, la dissociation du carbonate de calcium se produira spontanément jusqu'à l'épuisement complet du carbonate de calcium de départ.

Si une réaction qui ne comprend pas de phases mixtes peut se dérouler spontanément, à une température et à une pression données, elle s'effectue jusqu'à épuisement complet de l'une des substances de départ.

Par suite, lors de la dissociation de tels composés en plusieurs étapes, on observe une variation particulière par bonds de la pression de dissociation. Ainsi le sulfate de cuivre forme trois hydrates cristallisés $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ et $CuSO_4 \cdot H_2O$, tandis que la déshydratation de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ passe successivement par les étapes suivantes:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \quad \text{(a)}$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \quad \text{(b)}$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O \quad \text{(c)}$$

La fig. 80 représente la variation à 50 °C de la pression de la vapeur d'eau à mesure de son évacuation du récipient contenant $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ces données sont obtenues lors d'une évacuation

* Plus précisément, la dissociation se produira dans la mesure où le CO_2 produit sera évacué par voie de diffusion naturelle, c'est-à-dire très lentement.

assez lente de la vapeur pour que le système ne se soit pratiquement pas écarté de l'état d'équilibre. On porte en abscisses la quantité d'eau contenue dans l'hydrate cristallisé, exprimée par le nombre de moles d'eau liées à une mole de sel anhydre. Tant que cette quantité n'atteint pas trois moles par mole de sel anhydre, la pression reste égale à 47 mm Hg, valeur qui correspond à la pression de dissociation dans la réaction (a). Elle tombe brusquement avec l'évacuation, pour atteindre la valeur de la pression de dissociation correspondant à la réaction (b) et égale à 30 mm Hg. La pression se

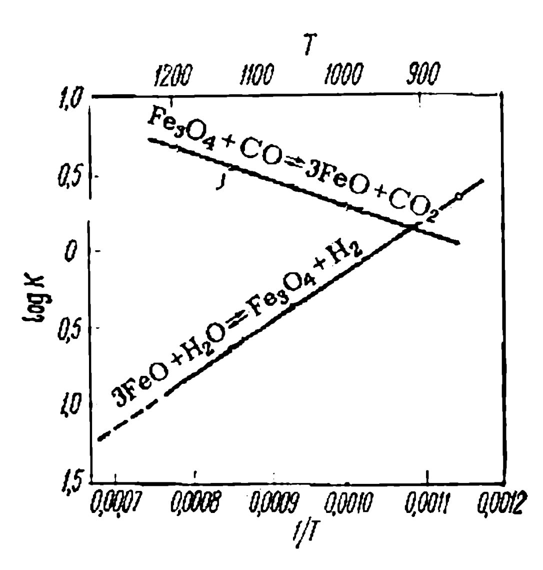


Fig. 81. Variation du logarithme de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température dans les réactions hétérogènes

maintient à ce niveau tant que la quantité d'eau dans l'hydrate cristallisé n'atteint pas une mole par mole de sel. Ceci étant, la pression tombe à 4,4 mm Hg, valeur qui correspond à la pression de dissociation de la réaction (c). Evidemment, par suite du temps relativement long, nécessaire pour que l'équilibre s'établisse dans ces processus, les angles strictement droits de la fig. 80 sont, en réalité, quelque peu émoussés. Toutefois, si on effectue le processus assez lentement pour que le système s'écarte très peu de l'équilibre, il est possible de se rapprocher du cas limité représenté fig. 80. Il est tenu compte de ce qu'il ne se forme pas de solutions solides dans le système.

Les calculs quantitatifs de la pression de dissociation et de l'effet thermique de cette réaction en fonction de la température peuvent être effectués à l'aide de l'équation de l'isobare.

Dans de nombreuses réactions hétérogènes, l'effet thermique varie peu avec la température. Dans ces cas, la dépendance entre log K et l'inverse de la température absolue est pratiquement linéaire (fig. 81). Cela permet d'effectuer les calculs correspondants à l'aide de la forme simplifiée de l'équation (VIII, 41), de la même manière dont on effectue les calculs correspondants de K_p (et de ΔH) des réactions homogènes (§ 96), ou ceux de la pression de vapeur saturée et de la chaleur de vaporisation (cf. § 91).

§ 98. Théorème de Nernst. Les équations de l'isobare et de l'isochore (VIII, 38) et (VIII, 39) déterminent la variation de la constante d'équilibre avec la température par l'intermédiaire de l'effet thermique de la réaction, mais elles ne permettent pas de trouver la constante d'équilibre elle-même à la température considérée. Lors de l'intégration, une constante d'intégration apparaît, qui n'est déterminée que si l'on connaît la constante d'équilibre à une température quelconque. Le théorème de Nernst permet de se passer de cette valeur et de trouver la constante d'équilibre à la

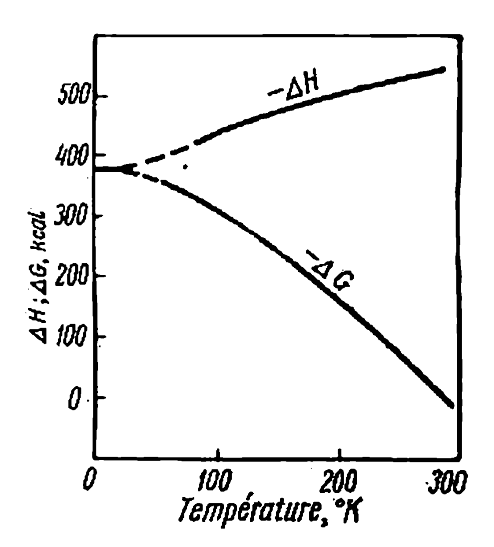


Fig. 82. Variation de l'effet thermique et de l'énergie de Gibbs d'une réaction en fonction de la température dans le domaine des températures peu élevées

température considérée à l'aide de grandeurs thermiques données (effet thermique de la réaction et capacités calorifiques des substances réagissantes).

La comparaison des effets thermiques et de la variation de G et de F dans les réactions se déroulant dans des systèmes condensés à diverses températures montre que dans le domaine des basses températures, voisines du zéro absolu, les valeurs des effets thermiques et celles des énergies de Gibbs et de Helmholtz se rapprochent (comme indiqué fig. 82, par exemple). Le *théorème de Nernst* est un postulat qui prévoit que *ce rapprochement se poursuit avec l'abaissement de la température*; *de plus, quand le zéro absolu ou les températures voisines sont atteints, les deux courbes se confondent et leur tangente commune est parallèle à l'axe des températures.* Mathématiquement, cette proposition peut s'énoncer comme suit: *dans les réactions se déroulant dans des systèmes condensés au voisinage du zéro absolu*, on a :

$$\left.\begin{aligned} \Delta G = \Delta H \\ \lim\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T=0} = \lim\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_{T=0} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII, 44)}$$

Cela permet d'éliminer la constante d'intégration.

Le théorème exprimé par les relations (VIII, 44) a été énoncé par Nernst en 1906.

Le *principe de l'inaccessibilité du zéro absolu*, appelé aussi *troisième principe de la thermodynamique*, est étroitement lié à ce théorème. Comme la capacité calorifique de toutes les substances devient infiniment petite au voisinage du zéro absolu, *il est impossible d'atteindre cette température par un nombre fini d'opérations*. Rappelons que de nos jours une température de 0,000 01 °K est réalisable (cf. note p. 258).

Examinons encore un postulat important, lié au théorème de Nernst.

On a, conformément à (VII, 44), $\left(\frac{dG}{dT}\right) = -S$, d'où

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

Les relations (VIII, 44) signifient que toutes les réactions qui se déroulent au voisinage du zéro absolu dans les systèmes condensés n'entraînent pas de variation de l'entropie, c'est-à-dire que $\Delta S = 0$. En généralisant cette déduction, on peut dire que les *entropies des substances en réaction sont nulles au zéro absolu dans les systèmes condensés*:

$$\lim S_{T \to 0} = 0 \qquad \text{(VIII, 45)}$$

Il est possible de formuler ce postulat de façon plus précise:

l'entropie d'un cristal régulier d'un élément quelconque ou d'un composé pur est nulle au zéro absolu; elle est supérieure à zéro pour tous les autres états de cette substance.

Par « autres états », on entend les cristaux de structure irrégulière, l'état vitreux, les solutions et les mélanges. Leur entropie est supérieure à zéro, au zéro absolu. On déduit aussi de (VIII, 45) que la capacité calorifique d'un cristal chimiquement homogène est nulle au zéro absolu.

L'hypothèse (VIII, 45) s'appelle *postulat de Planck* (1912). Avec le progrès de la thermodynamique ce postulat s'est révélé d'une grande utilité quand il s'est agi de déterminer les « valeurs absolues de l'entropie ». Par ailleurs on a établi son caractère *conventionnel*; on a montré que certaines composantes de l'entropie, relatives au spin du noyau et à l'effet isotopique, ne s'annulaient pas au zéro absolu. Ces composantes ne varient pas dans les réactions chimiques habituelles. Aussi on peut ne pas en tenir compte en pratique, si bien que les déductions du postulat de Planck sont valables sans correction. Toutefois le postulat lui-même prend l'aspect d'une convention.

§ 99. Les entropies absolues. On peut déterminer grâce au postulat (VIII, 45) des entropies « absolues » des diverses substances à telle ou telle température, si les capacités calorifiques de ces corps sont connues pour toutes les températures entre le zéro absolu et la température considérée, ainsi que les effets thermiques et les températures de toutes les transitions de phase (si celles-ci ont lieu dans l'intervalle de températures considéré).

Supposons que la substance étudiée soit, à la température considérée T, à l'état cristallin et dans la même modification qu'au zéro absolu. Alors, son entropie à la température T est définie par l'égalité

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII, 46)}$$

Si à une température T_{tr} comprise entre T_0 et T, la substance passe d'une modification cristalline à une autre, il faudra tenir compte de la croissance de l'entropie qui accompagne ce phénomène. Lors d'un processus isothermique réversible, la variation de l'entropie est égale à $\frac{L_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}}$ où L_{tr} est l'effet thermique du processus.

Donc, on a dans ce cas:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{tr}}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} + \int_{T_{\text{tr}}}^{T} \frac{C'_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII, 47)}$$

où C'_p est la capacité calorifique de la modification qui correspond à la plus haute température.

Si la substance est à l'état liquide à la température considérée, on a:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{tr}}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} + \int_{T_{\text{tr}}}^{T_{\text{f}}} \frac{C'_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{f}}}{T_{\text{f}}} + \int_{T_{\text{f}}}^{T} \frac{C''_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII, 48)}$$

où L_{f} est la chaleur de fusion;
T_{f} la température de fusion;
C''_p la capacité calorifique de la substance à l'état liquide.

Si, enfin, la substance est à l'état gazeux, L_{vap} étant sa chaleur de vaporisation à la température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ sous une pression donnée, et C'''_p sa capacité calorifique à l'état gazeux, on écrira:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{tr}}} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} + \int_{T_{\text{tr}}}^{T_{\text{f}}} \frac{C'_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{f}}}{T_{\text{f}}} + \int_{T_{\text{f}}}^{T_{\text{éb}}} \frac{C''_p}{T}\, dT + \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^{T} \frac{C'''_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII, 49)}$$

On détermine ainsi les valeurs absolues de l'entropie des diverses substances dans différents états et différentes conditions *. La fig. 83 représente la varia-

* On ferait bien de comparer les équations (VIII, 46) à (VIII, 49) aux équations (VI, 32) à (VI, 36).

tion de l'entropie de certaines substances quand leur température passe de T_0 à la température ambiante et à des valeurs plus grandes. Les segments verticaux correspondent aux diverses transitions de phase (l'eau, par exemple, fond à 273 °K et bout à 373 °K).

Ce qui suit démontre la validité de cette méthode, ainsi que celle du postulat (VIII, 45). La détermination de la valeur absolue de l'entropie de certaines substances peut être réalisée par d'autres voies. L'une d'elles repose sur l'utilisation des données spectrales et sur l'étude de la structure moléculaire. La thermodynamique statistique permet de calculer, à partir de ces renseignements, la valeur absolue de l'entropie; de plus, il n'est pas nécessaire de recourir aux

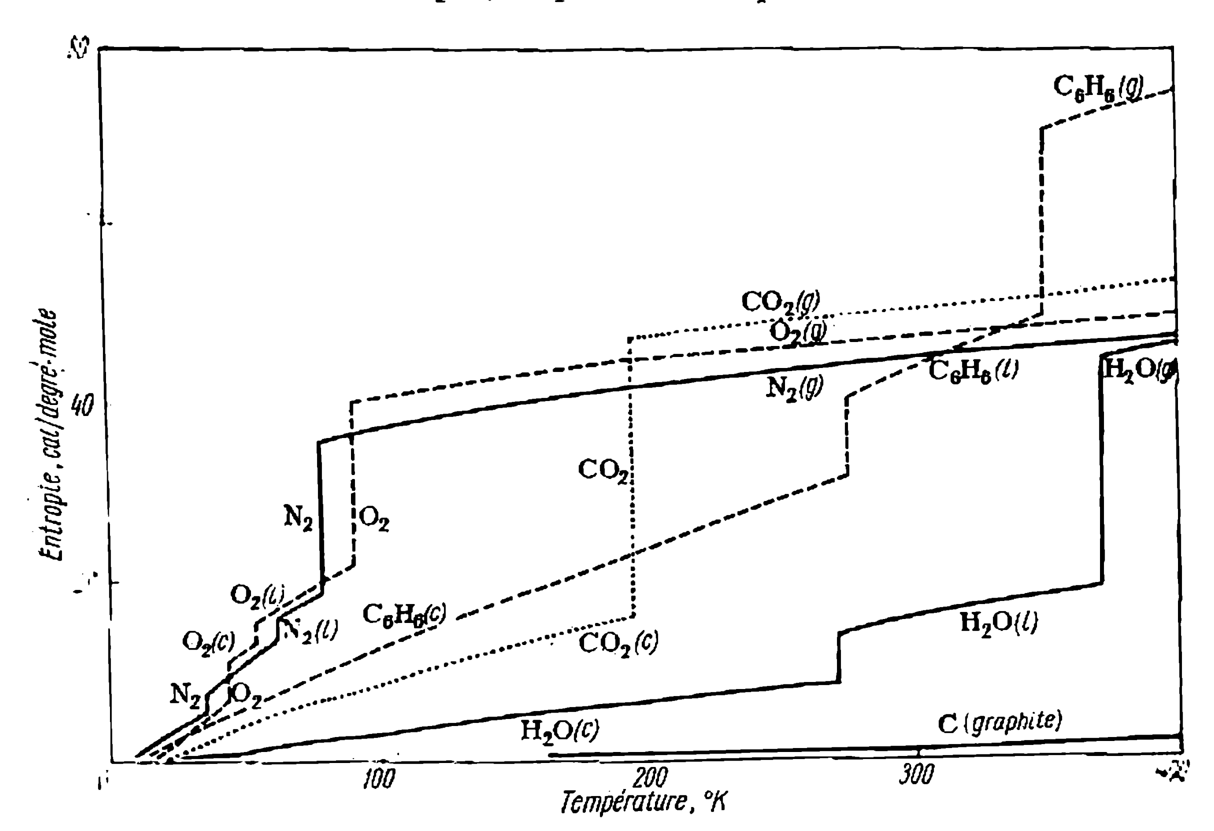


Fig. 83. Entropie de quelques substances à diverses températures (schéma)

hypothèses admises dans l'application de la méthode thermochimique (calorimétrique). Les résultats numériques obtenus par ces deux voies différentes sont concordants.

On trouvera aux Appendices III et IV les valeurs absolues de l'entropie de certaines substances dans les conditions standard. Aujourd'hui ces valeurs, malgré la grande difficulté de leur détermination, existent pour un grand nombre de substances.

Quand on connaît l'entropie de tous les corps entrant dans une réaction, on peut déterminer la variation de l'entropie qui accompagne cette réaction (§ 103). Il en résulte que par l'intermédiaire de l'effet thermique d'une réaction, on calcule les variations des énergies G ou F et à l'aide des équations (VIII, 39) ou (VIII, 35) la constante d'équilibre. *Ceci permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction chimique sans recourir à des mesures directes de cette dernière (même à d'autres températures), mais seulement à partir de la donnée de l'effet thermique, de la capacité calorifique et d'autres grandeurs thermochimiques.*

§ 100. Calcul des équilibres chimiques. Energie de Gibbs de formation des composés chimiques. La possibilité de déterminer l'équilibre d'une réaction chimique par voie de calcul dans de nombreux cas, sans avoir à recourir aux expériences coûteuses et longues, est l'un des résultats les plus précieux de la thermodynamique chimique moderne. Cela permet d'éviter la recherche d'un catalyseur quand le calcul prévoit que l'état d'équilibre n'est pas favorable au déroulement d'une réaction dans les conditions considérées. De plus, on trouve ainsi les conditions dans lesquelles la réaction peut aboutir au résultat voulu.

Tout un ensemble de méthodes industrielles est fondé sur le résultat de ces calculs. Il suffit de rappeler la fabrication de l'ammoniac synthétique et du méthanol. La théorie des processus métallurgiques est fondée sur l'application des calculs thermodynamiques aux procédés d'obtention des métaux à partir des minerais. Les résultats de ces calculs ont favorisé le développement des méthodes délicates de transformation des produits pétroliers, de la production du caoutchouc synthétique, etc.

Examinons comment les équations générales que nous venons de voir peuvent s'appliquer aux calculs d'ordre pratique. Les constantes d'équilibre sont le plus souvent déterminées par le calcul de G ou de F (habituellement on recourt à l'énergie de Gibbs). Pour déterminer cette dernière, il se révéla utile de diviser le problème en deux parties:

1) déterminer la variation de l'énergie (et donc la constante d'équilibre) dans la réaction considérée se déroulant dans les conditions standard ;

2) calculer les valeurs relatives aux conditions considérées. On prend habituellement pour état standard l'état où les pressions partielles (ou les fugacités) de chaque composant gazeux sont égales à 1 atm ou, plus exactement, quand l'activité de chaque composant est égale à l'unité, et que les substances condensées (liquides ou solides) à l'état pur sont soumises à une pression de 1 atm *. Dans ces conditions les équations de l'isotherme de la réaction (cf. §§ 95 et 96) s'écrivent sous la forme:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{et} \quad \Delta F^\circ = -RT \ln K_c$$

Ces équations relient directement la constante d'équilibre aux variations de l'énergie correspondante. Ces relations sont valables à n'importe quelle température. La température standard est prise habituellement égale à 298,15 °K ou 25,0 °C.

La variation de l'énergie de Gibbs ΔG correspondant au déroulement d'une certaine réaction chimique est égale à la différence entre

* Nous étudierons partiellement un cas plus complexe d'état standard dans les solutions aux Chapitres IX et XII.

les énergies de Gibbs des produits finaux et celles des produits initiaux :

$$\Delta G = \sum (n_i G_i)_{\mathrm{fin}} - \sum (n_i G_i)_{\mathrm{init}} \qquad \text{(VIII, 50)}$$

Nous aurons par exemple pour la réaction chimique $bB + dD = qQ + rR$:

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R) - (bG_B + dG_D) \qquad \text{(VIII, 51)}$$

où G_Q, G_R, G_B et G_D sont les énergies des composants. Ces dernières valeurs, toutefois, ne sont pas connues. Aussi faudrait-il mieux recourir non pas aux énergies elles-mêmes mais à certaines de leurs fonctions pour lesquelles des relations semblables sont valables. On peut prendre par exemple la *variation de G qui résulte de la formation d'un composé donné à partir de corps simples* correspondant à la forme la plus stable de l'élément considéré à température donnée dans l'état standard; ces variations sont désignées par ΔG_f et on les appellera *énergie de Gibbs de formation* du composant correspondant. On les appelle aussi *énergie de Gibbs libre de formation.* La variation de G dans une réaction chimique peut toujours être exprimée en fonction de G_f des substances réagissantes :

$$\boxed{\Delta G = \sum (n_i \Delta G_{f\,i})_{\mathrm{fin}} - \sum (n_i \Delta G_{f\,i})_{\mathrm{init}}} \qquad \text{(VIII, 52)}$$

et, en particulier, nous aurons pour la réaction considérée plus haut :

$$\Delta G = (q\Delta G_{f\,Q} + r\Delta G_{f\,R}) - (b\Delta G_{f\,B} + d\Delta G_{f\,D}) \qquad \text{(VIII, 53)}$$

On peut s'en rendre compte en répétant le raisonnement que nous avons fait pour fonder une relation analogue entre l'effet thermique d'une réaction et les chaleurs de formation de ses composants (cf. § 71 et fig. 62).

Il est évident que l'une quelconque des grandeurs qui entrent dans l'équation (VIII, 53) peut être déterminée si les valeurs des autres sont connues. Le plus souvent cette équation est employée pour trouver ΔG pour la réaction considérée à partir des valeurs connues des ΔG_f des substances entrant en réaction.

Considérons, par exemple, la réaction de formation du sulfate d'aluminium cristallin à partir du corindon α et du trioxyde de soufre gazeux, à 25 °C (dans les états standard) :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 \quad \Delta G^\circ = x$$

Déterminons ΔG° pour cette réaction à partir des valeurs de ΔG_f° des substances qui en font partie :

Al_2O_3 (−376,77 kcal)

$SO_{3\ \mathrm{gaz}}$ (−88,52 kcal)

$Al_2(SO_4)_3$ (−738,99 kcal)

Nous en tirons, pour la réaction, conformément à (VIII, 52):

$$\Delta G^\circ = -738{,}99 - (-376{,}77 - 3 \cdot 88{,}52) = -96{,}66 \text{ kcal}$$

La fig. 84 représente le schéma du calcul effectué. Ainsi quand G_f° est connu pour toutes les substances réagissantes, il est possible de calculer ΔG° pour la réaction elle-même et, par conséquent, sa constante d'équilibre. Au lieu d'accumuler les données caractérisant les variations de G dans diverses réactions chimiques, il est avantageux de déterminer l'énergie de formation des divers composés

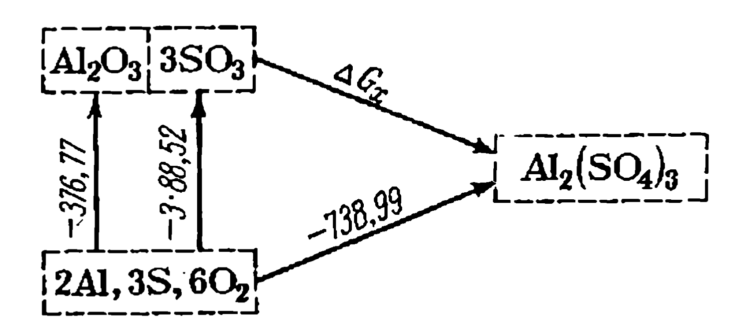


Fig. 84. Schéma du calcul de la variation de l'énergie de Gibbs dans la réaction $Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$

chimiques. Cette méthode permet, quand on connaît l'énergie de Gibbs de formation de mille composés différents par exemple, de calculer les variations de G pour plusieurs milliers de réactions qui mettent en jeu ces substances.

L'énergie de Gibbs de formation peut être définie quels que soient l'état de la substance et les conditions. On prend pour conditions standard celles indiquées plus haut. L'état standard d'un corps simple est celui qui est le plus stable dans ces conditions.

L'énergie de formation, relative à ces conditions et à la température de 25,0 °C, est désignée par $\Delta G^\circ_{f,\,298}$, elle est rapportée à une mole du composé.

Les Appendices III et IV donnent les valeurs de $\Delta G^\circ_{f,\,298}$ pour diverses substances *.

§ 101. Calcul indirect de la variation de l'énergie de Gibbs et de la constante d'équilibre. Quand l'énergie de Gibbs de formation de certains composants de la réaction considérée est inconnue, sa

* Les tables des valeurs de $\Delta G^\circ_{f,\,298}$ indiquées en Appendice ou contenues dans les ouvrages de référence sont valables pour les conditions standard. Aussi elles ne sont directement applicables qu'aux réactions dont chaque composant se trouve à l'état de phase isolée (pure) ou à celles dont les phases mixtes (gazeuses, liquides, solides) peuvent être régies par les lois des solutions simples. Dans le cas contraire, il est indispensable d'effectuer les calculs en recourant aux activités au lieu des concentrations correspondantes, ce qui limite sérieusement la possibilité de ces calculs en pratique.

variation dans la réaction ne peut pas être calculée à l'aide de l'équation (VIII, 52). Dans ces cas, la variation de G cherchée peut être calculée si les variations de l'énergie de Gibbs sont connues pour certaines réactions dont les équations peuvent fournir, après addition ou soustraction (et multiplication par les facteurs correspondants), l'équation de la réaction considérée.

Ainsi pour la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \tag{a}$$

ΔG°_a peut être déterminé à partir de ΔG°_b et ΔG°_c correspondant aux réactions

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \tag{b}$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \tag{c}$$

L'équation (a) peut être obtenue en soustrayant l'équation (c) de l'équation (b) et en divisant cette différence par deux. Cela est aussi vrai pour les ΔG° de ces réactions. Donc:

$$\Delta G^\circ_a = \frac{1}{2} (\Delta G^\circ_b - \Delta G^\circ_c) \tag{d}$$

Cette relation permet d'établir une liaison directe entre les constantes d'équilibre des réactions considérées. Si nous remplaçons les ΔG° par leurs expressions en fonction des constantes d'équilibre, nous aurons:

$$RT \ln K_{p,\,a} = \frac{1}{2} (RT \ln K_{p,\,b} - RT \ln K_{p,\,c})$$

d'où

$$K_{p,\,a} = \sqrt{\frac{K_{p,\,b}}{K_{p,\,c}}} \tag{VIII, 54}$$

§ 102. Les méthodes de détermination expérimentale de la variation de l'énergie de Gibbs. Les méthodes de détermination expérimentale de ΔG les plus importantes sont les suivantes:

1) la méthode fondée sur la mesure directe de l'équilibre d'une réaction donnée, c'est-à-dire sur la détermination de la composition du mélange de réaction lorsque l'équilibre est réalisé dans les conditions données;

2) la méthode fondée sur la mesure de la force électromotrice d'une pile galvanique réversible dans laquelle la réaction donnée s'accomplit de façon isothermique, ce qui fournit immédiatement la valeur de ΔG;

3) la méthode de calcul de ΔG à partir de l'effet thermique de la réaction et de la variation correspondante de l'entropie du système, suivant l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{VIII, 55}$$

Il existe d'autres méthodes, en particulier celle développée par Nernst et son école; elle utilise les « constantes chimiques ». La seconde des méthodes énumérées sera examinée au Chapitre XIII, le paragraphe 103 et suivants sont spécialement consacrés à la troisième. Il est indispensable de remarquer que quoique la première méthode (c'est-à-dire celle de la détermination directe de la composition du mélange à l'équilibre) fournisse une réponse immédiate au problème posé, elle est souvent inapplicable, car elle est liée à de grandes difficultés d'ordre expérimental qui faussent la précision des résultats.

Dans les réactions qui se déroulent dans les phases mixtes (en particulier dans les réactions gazeuses soumises à des pressions élevées ou dans les réactions qui ont lieu dans les solutions concentrées), les données irréprochables sur la composition du système à l'équilibre ne suffisent pas pour déterminer exactement la constante d'équilibre et la variation de l'énergie. En effet, au lieu des pressions partielles ou des concentrations, il est indispensable de recourir dans ces cas aux fugacités ou aux activités. La détermination de ces grandeurs pour tous les composants de la réaction dans les conditions d'équilibre soulève la plupart du temps de grandes difficultés.

§ 103. Calcul des variations de l'entropie dans une réaction. Quand on connaît l'entropie de toutes les substances entrant en réaction, il est facile de calculer la variation de l'entropie correspondant au déroulement de la réaction, puisque cette variation est égale à la différence de l'entropie des produits finaux et des produits de départ:

$$\boxed{\Delta S = \sum (n_i \cdot S_i)_{\text{fin}} - \sum (n_i \cdot S_i)_{\text{init}}} \qquad \text{(VIII, 56)}$$

Ainsi, nous aurons pour la réaction $bB + dD \rightleftarrows qQ + rR$

$$\Delta S = (qS_Q + rS_R) - (bS_B + dS_D)$$

Avec cette équation il est possible de calculer la variation de l'entropie dans la réaction

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

à 25 °C. On obtient à partir de la valeur de S°_{298}:

$$S^\circ_{Al_2O_3} = 12{,}186$$

$$S^\circ_{SO_3} = 61{,}24$$

$$S^\circ_{Al_2(SO_4)_3} = 57{,}2$$

On a donc pour cette réaction:

$$\Delta S^\circ_{298} = 57{,}2 - (12{,}186 + 3 \cdot 61{,}24) = -138{,}7 \text{ cal/degré} \cdot \text{mole}$$

Les valeurs de ΔS° obtenues par cette méthode se révèlent souvent plus précises que les valeurs des effets thermiques. Il est possible, grâce à l'équation (VIII, 55), conformément à (VIII, 37), de calculer ΔG° et de déterminer la constante d'équilibre quand l'effet thermique et la valeur de ΔS° sont connus. Si les calculs sont effectués avec une précision suffisante, cette méthode de détermination de ΔG est plus satisfaisante que la détermination directe à partir de l'équilibre.

L'équation (VIII, 56) est valable quelle que soit la température. Les tables de référence donnent d'habitude les valeurs directes de S_T° ou les valeurs de $(S_T^\circ - S_{298}^\circ)$ qui, compte tenu de S_{298}°, permettent de déterminer S_T° ou de calculer ΔS_T° en recourant à l'égalité

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \sum [n(S_T^\circ - S_{298}^\circ)]_{fin} - \sum [n(S_T^\circ - S_{298}^\circ)]_{init} \qquad \text{(VIII, 56a)}$$

§ 104. Variation de la constante d'équilibre avec la température. Le procédé simple d'intégration de l'équation de l'isobare (ou de l'isochore) d'une réaction, exposé au § 96, suppose que l'effet thermique est indépendant de la température. Il est souvent insuffisamment précis lorsqu'il est nécessaire de considérer des intervalles de températures assez importants. Dans ces cas, il faut d'abord établir, sous la forme analytique, la relation entre l'effet thermique de la réaction et la température (cf. § 72). Ensuite, on porte l'expression obtenue de $\Delta H = f(T)$ dans l'équation (VIII, 40) qu'on intègre; la constante d'intégration est déterminée à partir de la valeur connue de la constante d'équilibre à une certaine température.

Ainsi, en recourant à l'équation (VI, 27) $\frac{d(\Delta H)}{\partial T} = \Delta C_p$, admettons que la différence des capacités calorifiques des substances réagissantes ΔC_p ne varie pas dans l'intervalle de températures considéré.

Si ΔH est connu à une certaine température T_1, nous obtiendrons en intégrant cette équation entre T_1 et T:

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta C_p (T - T_1)$$

Portons cette équation dans l'équation (VIII, 40):

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

et intégrons de nouveau, nous aurons:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta C_p T_1}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + B' \qquad \text{(VIII, 57)}$$

qui correspond à l'équation (VIII, 41). La constante B' est déterminée si K_p est connue pour une certaine température.

Dans un cas plus général, où il est indispensable de tenir compte de la variation des capacités calorifiques avec la température, nous

écrivons, dans l'équation (VI, 27), ΔC_p en fonction de la température et la suite des calculs s'effectuera de façon analogue (cf. exemple).

Exemple. Soit la réaction $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Déterminer K_p en fonction de la température et donner sa valeur à 1 000 °K sachant qu'à 298,16 °K = 25,01 °C, la constante d'équilibre $K_p = 9{,}926 \cdot 10^4$. Pour résoudre ce problème, nous pouvons nous servir des données de l'exemple du § 72 (p. 187) où $\Delta H_T = f(T)$ fut déterminé pour cette réaction.

Solution. Portons l'expression de ΔH_T, trouvée dans l'exemple du § 72, dans l'équation (VIII, 40), nous aurons après intégration:

$$\ln K_{p,\,T} = \frac{10\,000}{RT} - \frac{0{,}219}{R} \ln T + \frac{2{,}845 \cdot 10^{-3}}{R} \cdot T - \frac{4{,}852 \cdot 10^{-7}}{R} \cdot T^2 + B''$$

Remplaçons R par sa valeur, $R = 1{,}9872$, et passons en logarithmes décimaux :

$$\log K_{p,\,T} = \frac{2\,185}{T} - 0{,}1102 \log T + 0{,}6218 \cdot 10^{-3} T - 1{,}0604 \cdot 10^{-7} T^2 + B''$$

La valeur connue de K_p à 298,16 °K permet de trouver que $B'' = -2{,}234$.

En définitive nous pouvons écrire la relation qui détermine de façon explicite K_p dans un intervalle de températures allant de 298 à 1 500 °K :

$$\log K_{p,\,T} = 2185 \frac{1}{T} - 0{,}1102 \log T + 0{,}6218 \cdot 10^{-3} T - 1{,}0604 \cdot 10^{-7} T^2 - 2{,}234$$

On en tire la valeur de K_p à 1 000 °K :

$$\log K_{p,\,1\,000} = 0{,}136 \text{ et } K_{p,\,1\,000} = 1{,}37$$

Dans le cas de réactions qui ne mettent en jeu que des substances cristallines, on peut, grâce au théorème de Nernst (cf. § 98), déterminer la constante d'intégration de l'équation (VI, 27) sans même connaître la valeur de la constante d'équilibre à une certaine température, si les capacités calorifiques des corps réagissants sont connues dans tout l'intervalle compris entre T_0 et la température que nous considérons. De plus, si les entropies absolues des substances réactives sont connues, la détermination de la variation d'entropie au cours de la réaction est facile. Connaissant l'effet thermique de la réaction, on peut calculer la variation de l'énergie correspondante (ΔG ou ΔF) et donc la constante d'équilibre, sans recourir à des mesures portant sur l'équilibre lui-même *.

§ 105. Détermination des équilibres chimiques à partir des entropies standard et des chaleurs de formation des composants de la réaction. De nos jours, on dispose de tables de référence donnant les valeurs des entropies et des chaleurs de formation des composants d'une réaction dans les conditions standard, il est donc facile de déterminer ΔS^0_{298} et ΔH^0_{298} pour la réaction dans

* Une méthode de calcul approchée faisant appel aux « constantes chimiques individuelles » a également été élaborée par Nernst pour les réactions mettant en jeu des gaz. Cette méthode peut s'appliquer dans les cas où le manque de données ne permet pas de recourir aux méthodes plus précises.

ces conditions. Néanmoins, il est nécessaire dans la plupart des cas de calculer l'équilibre à d'autres températures (en général plus élevées). Il convient alors de mener les calculs de la façon suivante.

On détermine d'abord ΔG_T° de façon approchée. Si on trouve une valeur négative, grande en valeur absolue ($\Delta G_T^\circ \ll 0$), la réaction peut, en pratique, se dérouler complètement dans les conditions considérées. Au contraire, si on obtient une valeur positive élevée ($\Delta G_T^\circ \gg 0$), la réaction ne peut pratiquement pas se produire dans les conditions données. En général, dans ces deux cas, la nécessité d'un calcul précis disparaît.

Ce calcul grossier est effectué soit en négligeant l'influence de la variation de la capacité calorifique du système à la suite de la réaction, c'est-à-dire en admettant que $\Delta C_p = 0$, soit (en seconde approximation) en considérant que ΔC_p est une constante. Ces deux calculs sont fondés sur l'équation (VIII, 55) sous la forme:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

On a, d'après (VI, 32):

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT$$

et d'après (VIII, 46):

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\, dT$$

d'où on tire

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} C_p\, dT$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT$$

Donc

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT \qquad \text{(VIII, 58)}$$

Si $\Delta C_p = 0$, cette équation devient:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \qquad \text{(VIII, 59)}$$

et la constante d'équilibre est définie par la formule

$$RT \ln K_p = -\Delta H_{298}^\circ + T\Delta S_{298}^\circ \qquad \text{(VIII, 59a)}$$

Si nous prenons ΔC_p non pas nulle, mais constante (en seconde approximation) l'intégration de (VIII, 58) fournit:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{299}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \left[(T = 298{,}16) - T \ln \frac{T}{298{,}16} \right] \qquad \text{(VIII, 60)}$$

Ayant ainsi déterminé ΔG_T°, on calcule la constante d'équilibre K_p grâce à la formule

$$RT \ln K_p = -\Delta G_T^\circ$$

Si les valeurs grossièrement approchées de ΔG_T° sont insuffisantes et qu'il est nécessaire de faire des calculs plus précis, il convient d'exprimer C_p à l'aide des équations (VI, 30) ou (VI, 31), d'en tirer $\Delta C_p = f(T)$ et de porter cette valeur dans (VIII, 58) avant de l'intégrer.

Les valeurs de table de $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, de $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ et respectivement les valeurs de $\Delta H_{f,\,298}^\circ$ et de S_{298}° nous permettent de déterminer ΔG_T° de la réaction donnée à l'aide de l'égalité

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Sigma\,[n\,(H_T^\circ - H_{298}^\circ)]_{\text{fin}} - \Sigma\,[n\,(H_T^\circ - H_{298}^\circ)]_{\text{init}} -$$
$$- T\Sigma\,[n\,(S_T^\circ - S_{298}^\circ)]_{\text{fin}} + T\Sigma\,[n\,(S_T^\circ - S_{298}^\circ)]_{\text{init}} \qquad \text{(VIII, 60a)}$$

Celle-ci est facilement obtenue à partir de (VI, 31a) et de (VIII, 56a). D'où on détermine $\log K_T$.

Exemple. Déterminer, pour la réaction $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, ΔG et $\log KT$ à 1 500 °K en se servant des valeurs de $\Delta H_{f,\,298}^\circ$ et de S_{298}° des composants indiqués aux Appendices IV et V, ainsi que des valeurs de $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ et de $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ de l'Appendice V.

$$\Delta H_{298}^\circ = 2\,(-22{,}063) = -44{,}126 \text{ kcal}$$
$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 44{,}645 - (31{,}208 + 53{,}289) = 4{,}793 \text{ cal/degré}$$
$$-T\Delta S_{298}^\circ = 1500 \cdot 4{,}793 = -7{,}190 \text{ kcal}$$
$$2(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{HCl} - [(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{H_2} + (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{Cl_2}] =$$
$$= 2 \cdot 8{,}965 - (8{,}668 + 10{,}624) = -1{,}362 \text{ kcal}$$
$$2(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{HCl} - [(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{H_2} + (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{Cl_2}] =$$
$$= 2 \cdot 11{,}788 - (11{,}508 + 14{,}103) = -2{,}04 \text{ cal/degré}$$
$$-T\,(-2{,}04) = -1500 \cdot (-2{,}04) = 3{,}06 \text{ kcal}$$

d'où conformément à (VIII, 60a) :

$$\Delta G_T^\circ = -49{,}62 \text{ kcal}$$

et, donc

$$\log K_T = 7{,}22$$

§ 106 *. Calcul des fonctions thermodynamiques par les méthodes comparatives. Le développement des études théoriques de la relation entre les propriétés des composés chimiques, leur composition et leur structure, ainsi que l'accumulation des données expérimentales sur les divers composés permettent souvent d'établir certaines règles régissant leurs propriétés.

D'autre part, à partir de ces règles on peut évaluer les propriétés de certaines nouvelles substances pour lesquelles les données expérimentales font défaut.

Les méthodes comparatives de calcul sont employées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des substances. Elles sont de plus en plus largement appliquées de nos jours, car les mesures expérimentales (souvent délicates)

sont la plupart du temps trop longues en pratique, devant le rapide accroissement du nombre de composés connus utilisés dans telle ou telle branche.

Dans ce paragraphe, nous ne nous arrêterons qu'aux méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques des corps et des paramètres thermodynamiques des réactions chimiques. Examinons par exemple l'une des formes de la *méthode des réactions et processus analogues*, due à l'auteur.

Il est naturel que les règles régissant les diverses propriétés des substances ou les paramètres des différentes réactions soient simplifiées si on se borne à comparer des substances voisines par leur composition chimique et leur structure. Nous dirons que des composés sont *analogues* s'ils ont une même formule et s'ils ne se distinguent que par un seul élément; de plus, ces éléments différents doivent être analogues (c'est-à-dire appartenir à un même sous-groupe du système périodique) et se trouver dans le même état de valence. On peut considérer par exemple que tous les carbonates des métaux alcalino-terreux sont analogues. Il existe des substances analogues à divers degrés. Ainsi, les carbonates de calcium, de strontium et de baryum sont analogues en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques et les carbonates de magnésium et, à plus forte raison, ceux de béryllium leur ressemblent moins de ce point de vue, la structure de la couche électronique des cations étant très différente.

Les *réactions analogues* sont celles où à chacun des composants d'une réaction correspond un composant analogue (ou identique) de l'autre, qui se trouve de plus dans le même état d'agrégation. Les réactions de dissociation thermique des carbonates de calcium, de strontium et de baryum sont analogues; celles de dissociation thermique des carbonates de béryllium et de magnésium sont du même type que les mêmes réactions des carbonates des métaux alcalino-terreux mais les différences de propriétés du magnésium et du béryllium, d'une part, et des métaux alcalino-terreux, d'autre part, peuvent se manifester par une analogie moins marquée des paramètres de ces réactions avec ceux des réactions mentionnées du calcium, du strontium et du baryum. Dans les réactions analogues, les coefficients des symboles des différents composants doivent être les mêmes.

Les *composés organiques sont analogues* s'ils sont similaires par leur composition et leur structure et qu'ils ne se distinguent l'un de l'autre que par un seul élément, par exemple CH_3Cl et CH_3Br, ou C_2H_5OH et C_2H_5SH. Toutefois, les règles qui régissent les propriétés de ces composés sont habituellement applicables, dans une plus ou moins large mesure, à tous les membres d'une même série homologue ayant des structures identiques (à l'exclusion des premiers membres de la série, car leurs différences de structure sont généralement plus grandes). Aussi les réactions similaires des divers membres d'une série homologue donnée, ayant des structures identiques, peuvent être considérées comme des réactions analogues, à l'exception des réactions relatives aux premiers membres de la série (et des réactions de formation des composés à partir de corps simples ou des réactions de combustion, puisqu'elles se distinguent par les coefficients stœchiométriques). Ainsi, on peut considérer que toutes les réactions d'hydrogénation des alcènes-1 de structure normale sont analogues:

$$n\text{-}1\text{-}C_nH_{2n} + H_2 = n\text{-}C_nH_{2n+2}$$

Les effets thermiques des réactions analogues et leur dépendance de la température sont dans des rapports très simples. Comme nous l'avons vu (§§ 72 et 96), l'hypothèse de l'indépendance de l'effet thermique ΔH des variations de la température n'est applicable qu'à certains types de réactions ou bien à des petits intervalles de températures. Dans les autres cas, les variations des effets thermiques avec la température peuvent être beaucoup plus grandes. Néanmoins, dans le cas de réactions analogues, ces variations sont orientées dans le même sens et elles sont parallèles. Le rapport des effets thermiques

de deux réactions analogues (s'ils sont suffisamment grands en valeur absolue) reste généralement constant à température égale, prise dans un assez grand intervalle de températures, c'est-à-dire que les effets thermiques ΔH_x et ΔH_y de deux réactions analogues X et Y sont, à température égale, liés par l'égalité

$$\Delta H_x = \alpha \Delta H_y \tag{VIII,61}$$

où α est un coefficient qui peut être considéré comme une constante dans un intervalle de températures pas trop large.

Dans les cas où les effets thermiques sont petits ou de signes contraires ou quand l'un d'eux passe par zéro (change de signe) dans l'intervalle de températures considéré, le rapport de ΔH_x et de ΔH_y ne reste pas constant. On peut alors supposer que la *différence* des effets thermiques ne dépend pas de la température. Le *Tableau 22* compare, à différentes températures, les valeurs de ΔH pour certaines réactions analogues.

Tableau 22

Relations entre les effets thermiques (kcal/mole) des réactions d'hydrogénation de l'éthylène (ΔH_y°) et du propylène (ΔH_x°) à diverses températures

T °K	ΔH_y°	ΔH_x°	$\frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ}$	$\Delta H_y^\circ - \Delta H_x^\circ$
298	−32,732	−29,699	1,1021	−3,033
500	−33,575	−30,471	1,1076	−3,104
1000	−34,485	−31,12	1,1081	−3,37
1500	−34,34	−30,86	1,1128	−3,48

Nous pouvons déduire de l'équation (VIII, 61) que les variations de l'entropie dans diverses réactions analogues doivent être, à température égale, liées par la relation

$$\Delta S_y^\circ = \alpha' \Delta S_x^\circ - b \tag{VIII, 62}$$

où α' et b sont des paramètres déterminés à partir des valeurs connues de ΔS à température égale.

Dans le cas général de deux réactions quelconques (non nécessairement analogues), il est possible, comme l'a établi l'auteur, de trouver une relation liant leurs constantes d'équilibre à température égale. Si nous écrivons l'équation (VIII, 37) pour deux réactions quelconques X et Y et que nous éliminons la température T, nous aurons, après quelques transformations simples:

$$\ln K_y = \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_x^\circ} \ln K_x + \frac{1}{R} \left(\Delta S_y^\circ - \frac{\Delta H_y^\circ}{\Delta H_y^\circ} \Delta S_x^\circ \right) \tag{VIII, 63}$$

Cette égalité reliant les paramètres considérés des deux réactions à la même température est parfaitement rigoureuse en chimie organique et minérale, tant pour les réactions homogènes que pour les réactions hétérogènes. Grâce aux

équations (VIII, 61) et (VIII, 62), l'équation (VIII, 63) peut être simplifiée pour les réactions analogues

$$\log K_y = \alpha \log K_x + \beta \qquad \text{(VIII, 64)}$$

où

$$\beta = -\frac{b}{2{,}303 \cdot R}$$

L'équation (VIII, 64) établit une relation linéaire entre les logarithmes des constantes d'équilibre de deux réactions analogues; de plus, les paramètres α et β peuvent être déterminés à partir de données relatives à une quelconque température commune et, en particulier, relatives à 25 °C.

Tableau 23

Réaction d'hydrogénation de l'éthylbenzène avec formation de l'éthylcyclohexane

T °K	$\log K_T$ déduit de K_T du toluène	$\log K_T$ table de référence
400	+6,92	+6,89
600	−2,20	−2,21
800	−6,81	−6,85
1 000	−9,58	−9,60
1 200	−11,39	−11,42
1 400	−12,64	−12,68
1 500	−13,13	−13,17

Le *Tableau 23* rassemble les valeurs de $\log K_y$ pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylbenzène avec passage à l'éthylcyclohexane à des températures comprises entre 400 et 1 500 °K. Ces valeurs sont calculées à partir des tables de référence et de l'équation (VIII, 64), grâce aux valeurs connues de $\log K_x$ pour l'équation analogue d'hydrogénation du toluène avec formation du méthylcyclohexane.

En remarquant que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, on tire de l'équation (VIII, 64) l'égalité suivante:

$$\Delta G_y^\circ = \alpha \Delta G_x + bT \qquad \text{(VIII, 65)}$$

qui relie ΔG_x° et ΔG_y° à température égale *.

Des relations analogues peuvent exprimer les propriétés des *substances* analogues mais de façon beaucoup plus limitée, surtout dans le domaine des

* Le système décrit de rapports entre les paramètres des réactions analogues est basé sur l'hypothèse (VIII, 61) selon laquelle le rapport des variations correspondantes de l'enthalpie est constant. On peut obtenir un autre système de rapports en admettant la constance de leur différence $\Delta H_y^\circ - \Delta H_x^\circ$ (voir *Tableau 22*).

Si les variations des valeurs examinées sont relativement faibles et de directions parallèles (pour les réactions analogues), les deux systèmes de rapports sont applicables en approximation.

basses températures. Cela s'explique par les écarts des courbes des capacités calorifiques des substances analogues aux basses températures et par d'autres phénomènes. Dans ces cas, il est préférable d'examiner les variations de la

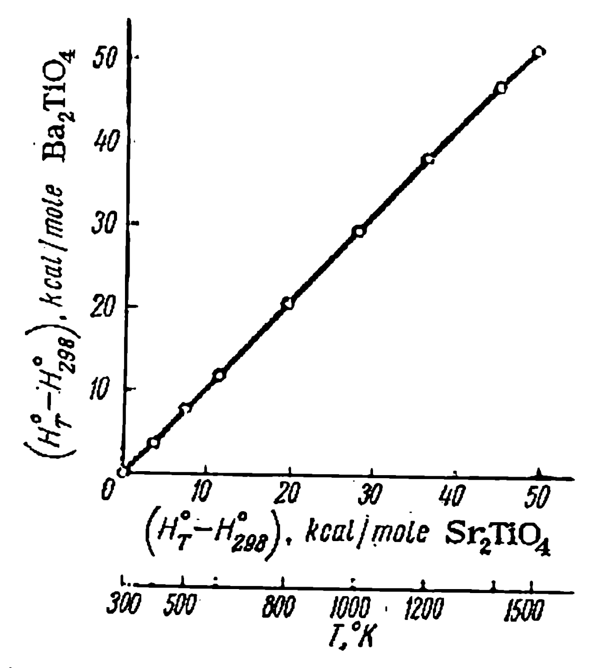


Fig. 85. Variation de l'enthalpie (H_T°-H_{298}°) des orthotitanates de strontium et de baryum à des températures variant entre 298 et 1 500 °K

fonction avec la température seulement dans la région des hautes températures, par exemple en comparant $H_T^\circ - H_{T_1}^\circ$ au lieu de $H_T^\circ - H_0^\circ$, etc. Cette méthode

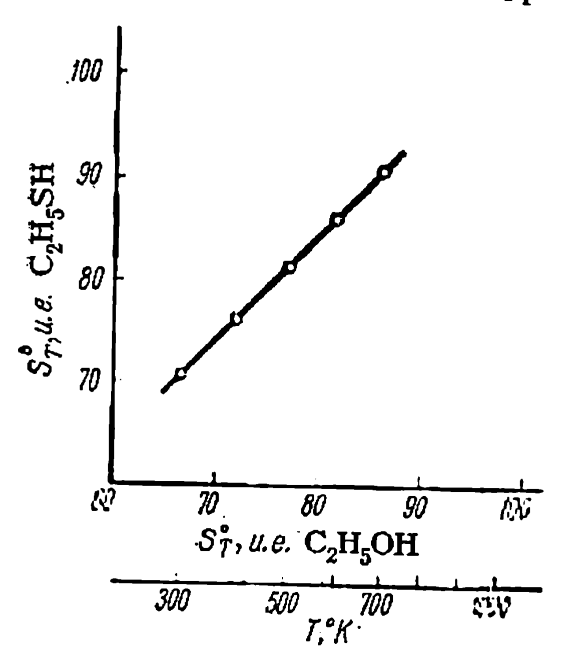


Fig. 86. Relation entre les valeurs de l'entropie S_T° de C_2H_5OH et C_2H_5SH à des températures variant entre 300 et 700 °K

de calcul est également valable lorsqu'on ignore les valeurs de la fonction considérée dans le domaine des basses températures.

La fig. 85 représente la relation entre $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ pour deux composés analogues, ces valeurs sont directement proportionnelles:

$$(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_y = \alpha\,(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_x$$

La fig. 86 montre la dépendance linéaire entre les entropies de certains composés analogues :

$$S_y^\circ = aS_x^\circ - b$$

Pour atténuer l'influence de l'écart des courbes des capacités calorifiques aux basses températures (s'il y en a), on peut de façon analogue comparer les différences $S_T^\circ - S_{T_1}^\circ$ et, en particulier, $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ au lieu des grandeurs S_T°.

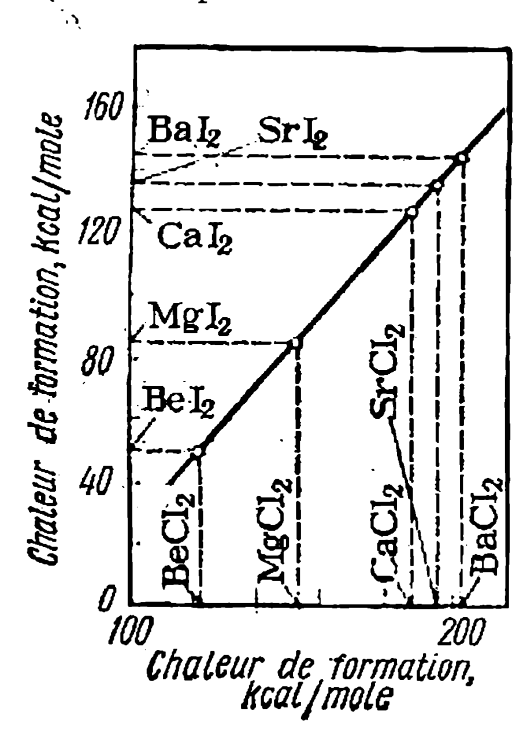


Fig. 87. Relation entre les chaleurs de formation des chlorures et des iodures de quelques métaux du second groupe du système périodique à 25 °C

On connaît, de même, les lois qui caractérisent la relation entre les propriétés d'une série de composés analogues à température *égale*. La fig. 87 compare, par exemple, les valeurs de ΔH_f° des chlorures et des iodures de béryllium, de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum à 25 °C (d'après M. Karapétiantz).

Les relations citées plus haut (ou celles qui leur sont analogues) sont applicables non seulement aux réactions chimiques mais aussi, sous leurs formes correspondantes, aux transitions de phase (évaporation, etc.).

CHAPITRE IX

LES SOLUTIONS

§ 107. Introduction. Procédés de définition de la composition d'une solution. Les solutions sont des systèmes dans lesquels une substance est répartie uniformément parmi les autres (ou une autre) substances. Dans le cas général, ce terme s'applique à un état d'agrégation quelconque du système. Il comprend les mélanges de gaz, les solutions liquides, les solutions solides et les cristaux mixtes.

Le processus de dissolution est loin d'être une simple répartition des molécules ou des ions d'une substance parmi les molécules ou les ions d'une autre ; il est le plus souvent lié à diverses interactions de nature physique ou chimique.

Les solutions sont principalement caractérisées par leur *composition*, qui détermine la nature des composants et leur proportion relative. Il existe beaucoup de moyens d'exprimer la composition quantitative d'une solution. A cet effet, on recourt largement aux notions de *partie en poids* (ou en masse) des divers composants ou de *ourcentage pondéral*. Par exemple, une solution à 10% d'acide sulfurique est une solution dont 100 g contiennent 10 g d'acide sulfurique et 90 g d'eau. La composition de cette solution peut être déterminée aussi en disant que la partie en poids de l'acide sulfurique est égale à 0,1.

La *partie en poids* C_i du composant i de la solution contenant K composants est déterminée par la formule

$$C_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \ldots + g_i + \ldots + g_K} \qquad \text{(IX, 1)}$$

où $g_1, g_2, \ldots, g_K$ sont les quantités des divers composants, exprimées en grammes, kilogrammes ou dans d'autres unités de masse. Autrement dit, la partie en poids du composant i est mesurée par le nombre de grammes de ce composant contenus dans un gramme de la solution. Le *p. cent de la masse* est alors égal à 100 C_i.

Une grandeur plus commode pour exprimer les lois régissant les propriétés des solutions est la *quantité molaire*. Dans ce cas, la composition est exprimée en *fractions molaires* ou par un *pourcentage molaire*.

La fraction molaire N_i du composant i est égale au rapport du nombre de moles n_i de ce composant au nombre total $(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_K)$ de moles des K composants du mélange. Elle

est déterminée par la formule

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_K} \quad \text{(IX, 2)}$$

Conformément à (III, 11), on peut exprimer, pour les gaz parfaits, la fraction molaire par l'intermédiaire des pressions partielles des composants p_1, p_2, p_3 . . . et de la pression totale p :

$$N_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_K} = \frac{p_i}{p} \quad \text{(IX, 3)}$$

La fraction molaire est aussi appelée *fraction* ou *partie moléculaire*. Le *p. cent molaire* est égal à 100 N_i.

Quand les composants d'une solution liquide sont des liquides ou quand il s'agit de mélanges gazeux, il est commode de comparer, non des masses ou des parties molaires mais les *quantités volumiques* des composants ; la composition s'exprime alors en *parties en volume* ou par un *pourcentage volumique*. Ainsi le degré d'un mélange d'eau et d'alcool mesure le pourcentage volumique d'alcool dans le mélange.

La partie en volume φ_i d'un composant i est déterminée par la formule

$$\varphi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \ldots + v_K} \quad \text{(IX, 4)}$$

où $v_1, v_2, \ldots, v_K$ sont les quantités volumiques des composants.

Le *p. cent volumique* est égal à 100 φ_i.

Dans les limites de l'application des lois des gaz parfaits les caractérisations molaires et volumiques coïncident pour les mélanges gazeux.

On exprime aussi, dans l'analyse volumétrique, la composition par la masse, la quantité molaire ou équivalente de la substance dissoute par unité de volume de solution. Ainsi, la composition d'une solution peut être exprimée par sa *normalité* ou son *titre*.

La *normalité* d'une solution est sa concentration exprimée par le nombre d'équivalents-grammes du corps dissous dans un litre de solution. La *molarité* d'une solution est une notion voisine, la concentration est alors déterminée par le nombre de moles de corps dissous par litre de solution. Le *titre* est le nombre de grammes de substance dissoute par millilitre de solution.

La *molalité* est la concentration mesurée par le nombre de moles de soluté dans 1 000 g de solvant.

Il arrive qu'on ait à recourir à la notion conventionnelle de *masse moléculaire moyenne* d'une solution, définie par la formule

$$M_{\text{moy}} = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots + N_K M_K = \Sigma N_i M_i \quad \text{(IX, 5)}$$

où M_1, M_2, . . ., M_K sont des masses moléculaires des composants; N_1, N_2, . . ., N_K leurs fractions molaires dans la solution.

La quantité de solution dont le poids en grammes est numériquement égal à la masse moléculaire moyenne de la solution s'appelle, par analogie, une *mole de solution.*

§ 108. **Les solutions liquides.** Les propriétés des solutions liquides ont depuis longtemps retenu l'attention des chercheurs, comme le prouve le grand nombre de travaux consacrés à leur étude. Les plus grands physiciens chimistes ont tous plus ou moins étudié cette question. A la suite de l'examen approfondi des propriétés des solutions aqueuses de l'acide sulfurique, de l'alcool éthylique et d'autres systèmes, Mendéléev montra le premier l'importance fondamentale de toutes les interactions entre les particules des composants pour les propriétés des solutions (1865-1887).

Mendéléev estimait que les solutions étaient des composés chimiques instables, de composition constante, se trouvant dans un état de dissociation partielle * ; de plus, l'équilibre dans ces processus était dynamique. Ces conceptions sont à la base de la théorie des solutions, qui tient compte non seulement de l'aspect physique des phénomènes mais aussi des interactions chimiques entre les particules des composants. Mendéléev souligna à maintes reprises que ces deux aspects étaient indissolublement liés entre eux.

Tous les développements ultérieurs de nos connaissances de la nature des solutions confirment pleinement l'importance de l'interaction chimique pour la formation des solutions. N. Kournakov a établi que la formation des composés de composition variable jouait, elle aussi, un grand rôle dans les solutions.

De nos jours, l'étude des solutions est fondée, dans une large mesure, sur l'application des méthodes de l'*analyse physico-chimique*.

L'analyse physico-chimique est une méthode d'étude des propriétés physico-chimiques des différents systèmes qui met en jeu la dépendance entre les propriétés d'un système, sa composition et ses conditions d'existence. L'étude de ces dépendances permet d'expliciter les particularités de l'état interne du système, les modifications qui y ont lieu, la formation des divers composés, etc.

On utilise beaucoup, dans l'étude des solutions à l'aide de l'analyse physico-chimique, les représentations graphiques de ces dépendances (*diagrammes et fonctions physico-chimiques*).

* Il convient de remarquer que dans les travaux de Mendéléev et de ses contemporains, les systèmes d'hydrocarbures, comme les divers produits pétroliers, étaient considérés, le plus souvent, non comme des solutions mais comme de simples mélanges.

Les propriétés spectrales commencent à acquérir aujourd'hui une importance de plus en plus grande dans l'étude de la structure interne des solutions (ce sont, en particulier, les spectres Raman et les spectres d'absorption). Les nouvelles méthodes, comme la méthode des atomes marqués, permettent souvent de déterminer la formation de liaisons entre les molécules des composants, les variations d'intensité ou les modifications de nature des liaisons entre les atomes des composants de la solution, l'existence d'un échange d'atomes entre molécules et la vitesse de celui-ci dans différentes conditions.

La relation entre la composition et les propriétés des solutions liquides se révèle très complexe dans le cas général.

Ce n'est que pour les solutions très diluées (*infiniment diluées* à la limite) qu'on a réussi, à la fin du siècle dernier, à poser les rudiments d'une théorie quantitative qui permet de déterminer certaines propriétés des solutions à partir de leur concentration. Dans ces solutions, les molécules de soluté sont séparées les unes des autres par un grand nombre de molécules de solvant. Par conséquent, les particularités spécifiques de leur interaction ne se manifestent pas de façon appréciable.

§ 109. Les solutions diluées. Abaissement de la pression de vapeur saturée du solvant. La pression de vapeur saturée est une propriété très importante des solutions; tout un ensemble d'autres propriétés lui est lié.

Admettons, pour simplifier, que les lois des gaz parfaits sont applicables à cette vapeur (dans le cas contraire, il conviendrait de considérer la fugacité de la vapeur au lieu de la pression).

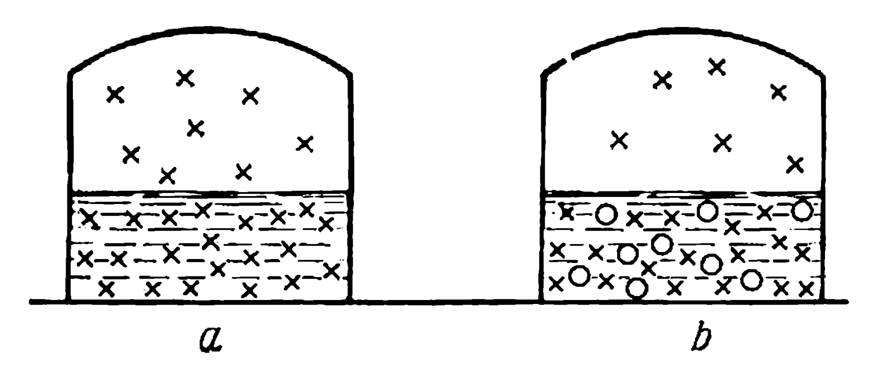


Fig. 88. Schéma de la vaporisation d'un solvant:
a — à partir d'un solvant pur ; *b* — à partir d'une solution

Recourons au schéma très simplifié du processus de vaporisation que nous avons déjà utilisé au § 62. En dissolvant une petite quantité d'une substance quelconque dans un solvant donné, nous diminuons la concentration des molécules de ce dernier par unité de volume (fig. 88) et partant le nombre de molécules qui passent par

unité de temps de la phase liquide dans la phase gazeuse. En définitive, l'équilibre liquide-vapeur s'établit pour une plus faible concentration de la vapeur, c'est-à-dire pour une pression moindre de celle-ci. Par conséquent, la *pression de vapeur saturée du solvant au-dessus d'une solution est toujours plus petite que celle qui s'exercerait au-dessus du solvant pur*. Par ailleurs, l'*abaissement de la pression de la vapeur sera d'autant plus important que la concentration du soluté est grande.*

Quand les deux composants (le solvant et le soluté) sont voisins par leur composition et la structure moléculaire, les forces d'attraction mutuelles des molécules des deux composants sont à peu près égales. Dans de tels systèmes simples, la pression de vapeur saturée

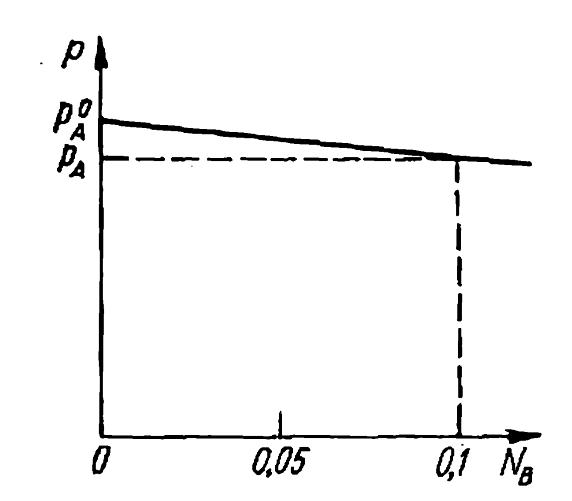


Fig. 89. Abaissement de la pression de vapeur du solvant au-dessus d'une solution

p_A du composant A au-dessus de la solution est directement proportionnelle à la proportion relative de ses molécules dans la solution, c'est-à-dire à sa fraction molaire N_A:

$$p_A = kN_A \qquad \text{(IX, 6)}$$

Quand $N_A = 1$, la pression p_A est la pression de vapeur saturée du composant considéré à l'état libre p_A^0. Donc, $k = p_A^0$ et l'égalité devient

$$p_A = N_A p_A^0 \qquad \text{(IX, 7)}$$

Pour les solutions diluées, cette relation s'applique non seulement dans le cas des systèmes simples mais aussi dans celui des systèmes plus complexes. Désignons par B la substance dissoute. Sa concentration exprimée en fractions molaires de cette substance N_B est liée à N_A par une relation simple $N_A + N_B = 1$. Si nous portons dans (IX, 7) la valeur de N_A tirée de cette relation, nous aurons:

$$p_A = (1 - N_B)\, p_A^0 \qquad \text{(IX, 8)}$$

Cette relation est représentée graphiquement fig. 89.

Il s'ensuit de cette relation que

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B \qquad \text{(IX, 9)}$$

La différence $(p_A^0 - p_A)$ s'appelle *abaissement de la pression de vapeur saturée* et le rapport $\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$ *abaissement relatif de la pression de vapeur saturée.*

L'abaissement relatif de la pression de vapeur d'un solvant au-dessus d'une solution est égal à la fraction molaire du soluté dans la solution.

Cette relation porte le nom de *loi de Raoult* (1887). Le *Tableau 24* rassemble les données relatives à l'abaissement de la pression de la vapeur des solutions aqueuses de mannite, calculées à l'aide de la loi de Raoult et mesurées expérimentalement.

Tableau 24

Abaissement de la pression Δp (mm Hg) de la vapeur des solutions aqueuses de mannite

Concentration en moles par 1000 g d'eau	$\Delta p = p^0 - p$		Concentration en moles par 1000 g d'eau	$\Delta p = p^0 - p$	
	expérimentale	calculée d'après (IX, 9)		expérimentale	calculée d'après (IX, 9)
0,0984	0,0307	0,0311	0,5944	0,1860	0,1858
0,1977	0,0614	0,0622	0,7927	0,2478	0,2469
0,2962	0,0922	0,0931	0,9908	0,3096	0,3076
0,3945	0,1227	0,1239			

Exemple. Soit à déterminer la pression de vapeur d'eau saturée à 25 °C au-dessus d'une solution aqueuse de sucre (saccharose) dont la molalité est égale à 0,200, sachant que la pression de vapeur saturée de l'eau pure est de 23,757 mm Hg à cette température.

Solution. La molalité est déterminée par le nombre de moles de la substance dissoute contenu dans 1 000 g de solvant, c'est-à-dire en l'occurrence dans $\frac{1000}{18{,}01} =$ $= 55{,}52$ moles d'eau. Donc, la fraction molaire du saccharose dans la solution est:

$$N_B = \frac{0{,}2000}{55{,}52 + 0{,}200} = 0{,}003\,59$$

A l'aide de l'équation (IX, 9), nous déterminons la pression de la vapeur d'eau au-dessus de la solution :

$$\frac{23{,}756 - p_A}{23{,}756} = 0{,}003\,59$$

d'où

$$p_A = 23{,}671 \text{ mm Hg}$$

A mesure que leur concentration augmente, la plupart des solutions manifestent des écarts de cette loi, différents tant par leurs grandeurs que par leurs directions. Des *écarts systématiques* d'un autre genre sont le fait des solutions aqueuses des sels, des acides et des bases, qu'elles soient concentrées ou diluées. Par suite de la dissociation électrolytique, ces solutions contiennent en réalité un plus grand nombre de particules qu'il y aurait de molécules non dissociées ; il en résulte un abaissement plus important de la pression de vapeur saturée. Ces écarts sont notables. Ainsi, ils provoquent dans les solutions diluées une diminution de valeur, de deux fois pour les solutions de chlorure de sodium, de trois fois pour celles de chlorure de calcium, puisque les molécules de ces sels se dissocient respectivement en deux et en trois ions.

§ 110. Température de cristallisation des solutions diluées. A la différence des liquides purs, les solutions ne se solidifient pas en totalité à une température constante. Les cristaux commencent à se former à une certaine température. A mesure que la température baisse, leur quantité augmente jusqu'à ce que toute la solution devienne solide. Ainsi, la *solidification d'une solution ne s'effectue pas, en général, à une température quelconque mais tout au long d'un certain intervalle de températures.* La température du commencement de la cristallisation d'une solution est la température à laquelle, par suite du refroidissement de la solution (dans des conditions qui excluent la possibilité de la formation d'une solution sursaturée), les cristaux *commencent* à se former.

Sans examiner ici les systèmes qui sont le siège de la formation des solutions solides, on peut dire que la *température de commencement de la cristallisation d'une solution est la température à laquelle les cristaux du solvant sont en équilibre avec la solution de composition donnée.* La température de commencement de la cristallisation s'appelle aussi *température de congélation de la solution*, quand celle-ci n'est pas supérieure à la température ambiante.

L'expérience prouve qu'une solution diluée gèle à une température inférieure à celle de la congélation du solvant pur. Ainsi, l'eau de mer gèle non à 0 °C mais à une température plus basse. Cette modification du point de congélation d'une solution est une loi générale dont les écarts seront étudiés plus loin. Introduisons, pour caractériser les températures de congélation des solutions, la valeur de l'*abaissement du point de congélation* ΔT_3, en la définissant comme la différence des températures de congélation du solvant pur T_3^0 et de la solution T_3 :

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 \qquad \text{(IX, 10)}$$

Pour trouver les règles générales du phénomène, considérons le diagramme qui relie T et p (fig. 90) et supposons que l'eau est le

solvant (ce qui ne limite pas la généralité de nos raisonnements). La courbe OA représente la pression de saturation de la vapeur de l'eau pure en fonction de la température et les courbes BC, DE, etc., les pressions de vapeur saturée au-dessus des solutions de compositions diverses (elles sont, bien sûr, disposées au-dessous de la courbe OA, puisque une solution a une pression de vapeur saturée moindre). La courbe OH exprime la relation entre la pression de vapeur saturée de la glace et la température. Les cristaux du solvant seront en équilibre avec la solution seulement quand les pressions de vapeur

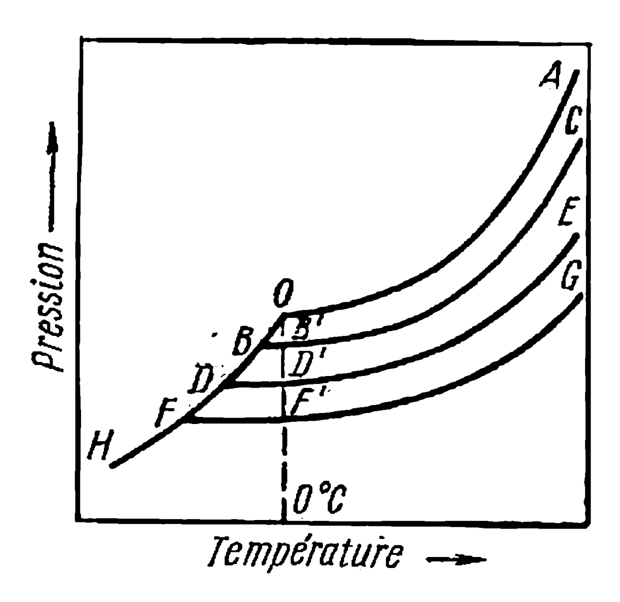


Fig. 90. Abaissement de la température de congélation des solutions diluées

saturée du solvant au-dessus des cristaux et de la solution sont égales, c'est-à-dire quand la courbe OH coupe la courbe de la pression de la vapeur de la solution de concentration donnée. La température correspondant à cette condition doit être inférieure à la température de congélation du solvant pur. Si nous considérons des solutions infiniment diluées, nous pouvons admettre que les segments infiniment petits qui leur correspondent: OB, BB', OD, DD', OF, FF' des courbes HO, BC, DE et FG sont rectilignes. Les triangles BOB', DOD' et FOF' étant semblables, l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la diminution de la pression de la vapeur et donc l'*abaissement du point de congélation est proportionnel à la concentration du soluté dans la solution*:

$$\boxed{\Delta' T_3 = Kc} \qquad \text{(IX, 11)}$$

où c est la concentration du corps dissous, exprimée habituellement par le nombre de moles pour 1 000 g de solvant, c'est-à-dire par la molalité.

L'expérience confirme pleinement cette conclusion ; par ailleurs, pour chaque solvant, le coefficient de proportionnalité K est une

constante. On l'appelle *abaissement moléculaire du point de congélation* ou *constante cryoscopique* (du mot grec *kruos*, froid). Ainsi, on a pour l'eau $K_{H_2O} = 1{,}859$, pour le benzène, $K_{C_6H_6} = 5{,}10$ *.

On établit, pour les solutions diluées à l'infini, la relation

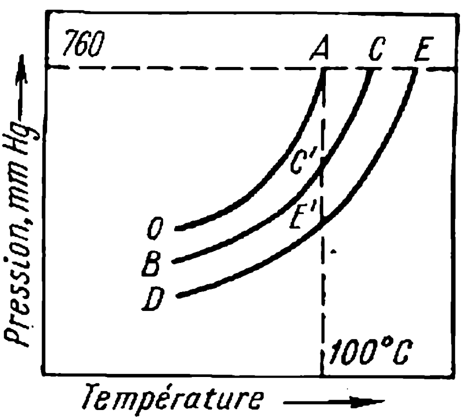
$$K = \frac{R\,(T_3^0)^2}{1000\,l_f} \qquad \text{(IX, 12)}$$

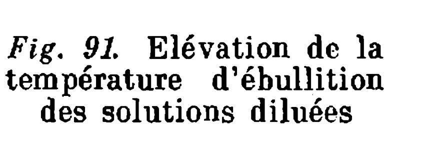
où T_3^0 est la température de congélation du solvant exprimée en °K ;

l_f sa chaleur spécifique de fusion en cal/g.

Par suite de l'augmentation du nombre de particules les solutions qui sont l'objet d'une dissociation électrolytique manifestent des écarts systématiques dans le sens d'un abaissement plus important du point de congélation que celui prévu par la formule (IX, 11). Cela correspond à un abaissement plus grand de la pression de leur vapeur saturée.

§ 111. Température d'ébullition des solutions diluées. Si on considère les solutions d'une substance non volatile dans des solvants volatils, les températures d'ébullition de ces solutions sont toujours




Fig. 91. Elévation de la température d'ébullition des solutions diluées

plus élevées que celles du solvant pur à la même pression. L'*élévation du point d'ébullition* sera généralement d'autant plus importante que la concentration de la solution est plus grande; dans le cas de solutions diluées, on peut la considérer comme proportionnelle à la concentration. Cette relation approchée peut être déduite du diagramme *T-p* (fig. 91).

Tous les liquides, purs ou solutions, bouillent à la température pour laquelle la pression de leur vapeur saturée devient égale à la pression ambiante. Aussi, pour déterminer par exemple la tempéra-

* Dans certains ouvrages de référence, les constantes cryoscopiques sont données pour une concentration molaire par 100 g de solvant, aussi leurs valeurs numériques sont-elles multipliées par dix.

ture d'ébullition à la pression normale, il faut tracer sur le diagramme une isobare correspondant à une pression de 760 mm Hg. Les températures pour lesquelles l'isobare coupe les courbes OA, BC, etc., sont les points d'ébullition des liquides correspondant à cette pression. Les températures sont plus élevées pour les solutions que pour les solvants purs et la différence entre ces valeurs

$$\Delta T_{\text{éb}} = T_{\text{éb}} - T^0_{\text{éb}}$$

sera d'autant plus grande que la concentration de la solution est élevée. Dans le cas de solutions diluées à l'infini, on peut considérer que les segments infiniment petits des courbes CC', EE', etc., sont rectilignes. Alors, puisque les triangles ACC', AEE' sont semblables, l'élévation du point d'ébullition est proportionnelle à la diminution de la pression de vapeur saturée et donc l'*élévation de de la température d'ébullition est proportionnelle à la concentration de la solution*:

$$\Delta T_{\text{éb}} = Ec \qquad \text{(IX, 13)}$$

L'expérience confirme pleinement cette conclusion et, pour chaque solvant, le coefficient de proportionnalité E est constant. On l'appelle *élévation moléculaire de la température d'ébullition* ou *constante ébullioscopique*. On a pour l'eau $E_{H_2O} = 0{,}52$, pour le benzène $E_{C_6H_6} = 2{,}64$.

On établit que

$$E = \frac{R\,(T^0_{\text{éb}})^2}{1000\,l_{\text{vap}}} \qquad \text{(IX, 14)}$$

où $T^0_{\text{éb}}$ est la température d'ébullition du solvant pur exprimée en °K ;

l_{vap} sa chaleur spécifique de vaporisation en cal/g.

La relation (IX, 13) n'est respectée elle aussi que dans le cas de solutions diluées ; dans ce cas, les solutions qui sont l'objet d'une dissociation électrolytique manifestent des écarts systématiques dans le sens d'une élévation du point d'ébullition plus grande que celle prévue par la formule (IX, 13).

§ 112. La pression osmotique dans les solutions diluées. Imaginons deux récipients disposés l'un dans l'autre (fig. 92), tels que le fond du récipient intérieur soit constitué d'un matériau perméable au solvant mais imperméable à la substance dissoute *. Remplissons d'eau le récipient extérieur et le récipient intérieur d'une solution aqueuse, de sucre par exemple

---

* Ces matériaux sont dits *semi-perméables*. Dans le cas des solutions aqueuses, certains matériaux naturels, de provenance animale ou végétale (comme la vessie de bœuf) et certains matériaux artificiels (membrane colloïdale) jouissent de cette propriété.

Quoique l'eau puisse passer à travers une telle membrane semi-perméable dans les deux sens, la vitesse de son passage du récipient extérieur dans le récipient intérieur sera plus grande que celle du passage inverse. Ce phénomène, *passage spontané du solvant dans la solution dont il est séparé par une membrane semi-perméable*, s'appelle *osmose*. Il joue un rôle très important dans la vie des végétaux et des animaux.

L'osmose peut être expliquée, en particulier, par ce que la concentration des molécules d'eau par unité de volume est plus grande dans le récipient extérieur que dans le récipient intérieur, ou par ce que les molécules d'eau de la solution sont partiellement liées par les molécules de sucre et qu'elles les hydratent.

Il n'est pas établi dans quelle mesure les différentes causes influent sur ce phénomène. Dans les solutions diluées l'osmose ne dépend pas explicitement de la nature du solvant et du soluté. La concentration de la solution, ou plus exactement le nombre de particules du soluté par l'unité de volume de la solution, joue un rôle déterminant.

Examinons ce qui arrivera dans le système représenté fig. 92. L'eau passera du récipient extérieur dans le récipient intérieur et son niveau montera dans le tube. Parallèlement, la pression hydrostatique à laquelle est soumise la solution du récipient intérieur s'élèvera. Par suite, la vitesse du passage des molécules d'eau du récipient intérieur dans le récipient extérieur augmentera. Finalement, pour une certaine hauteur h de la colonne de solution dans le tube, les vitesses du passage de l'eau du récipient extérieur dans le récipient intérieur et du passage inverse s'égaliseront et le liquide ne montera plus dans le tube. La pression qui correspond à un tel équilibre peut caractériser quantitativement le phénomène d'osmose. On l'appelle *pression osmotique*. Ainsi, la *pression osmotique est la pression qu'il faut exercer sur une solution pour l'amener dans un état d'équilibre avec le solvant pur dont elle est séparée par une membrane semi-perméable.*

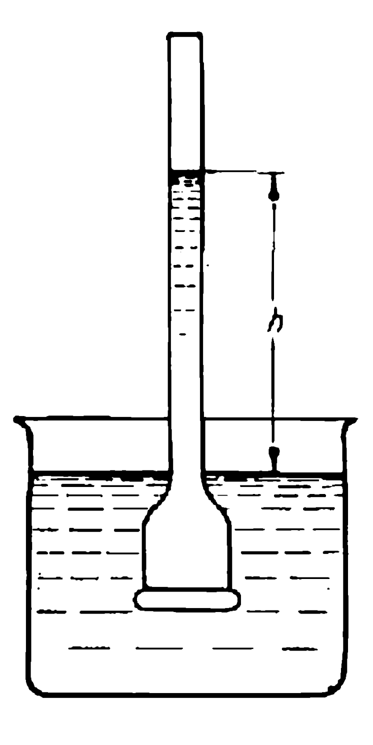


Fig. 92. Dispositif de mesure de la pression osmotique

La méthode décrite permet de mesurer la pression osmotique. En perfectionnant quelque peu l'appareillage, il devient possible d'atteindre une grande précision. Ces mesures effectuées pour un grand nombre de solutions de différentes substances diversement concentrées et à diverses températures ont permis de trouver la relation entre la pression osmotique et tous ces facteurs. Cette relation est très simple dans le cas de solutions diluées.

L'influence de la variation de la concentration d'une solution peut être représentée aisément sous la forme qualitative. Il est évident que quand la concentration est nulle, la pression osmotique est nulle elle aussi. A mesure que la quantité de soluté augmente, la différence des vitesses de passage de l'eau à travers la membrane semi-perméable dans les deux sens opposés s'accentue et, par conséquent, la pression osmotique s'élève. Les données expérimentales montrent que dans des *solutions suffisamment diluées, la pression osmotique* π *est directement proportionnelle à la concentration du corps dissous à température constante* (*Tableau 25*), c'est-à-dire que

$$\pi = Kc$$

La comparaison des pressions osmotiques d'une même solution à des températures différentes permet de conclure que la *pression osmotique varie propor-*

Tableau 25

Pression osmotique π (atm) des solutions de sucre de diverses concentrations c (mole/l) à 0 °C

c	π	$\frac{\pi}{c}$	c	π	$\frac{\pi}{c}$
0,029	0,648	22,3	0,300	7,09	23,6
0,060	1,34	22,3	0,50	11,9	23,8
0,119	2,75	23,1	0,60	14,4	24,0
0,180	4,04	22,4	1,00	24,8	24,8

tionnellement à la température absolue. Selon le *Tableau 26*, le rapport de la pression osmotique à la température garde vraiment une valeur constante pour une solution donnée de concentration invariable.

Ainsi, nous avons:

$$\pi = K'cT$$

Il s'est avéré que la nature du soluté et du solvant n'a aucune influence sur la pression osmotique dans les solutions pour lesquelles la dernière relation est vraie et que le coefficient K' est une constante universelle qui est numériquement égale à la constante des gaz R. Par suite, la pression osmotique s'exprime en fonction de la concentration et de la température par la relation:

$$\boxed{\pi = cRT} \qquad \text{(IX, 15)}$$

L'équation (IX, 15) s'applique à des solutions suffisamment diluées quelconques, excepté celles qui sont le siège d'une dissociation électrolytique. Dans ce dernier cas, il se forme dans la solution un grand nombre de particules du corps dissous, ce qui provoque une élévation de la pression osmotique.

Tableau 26

Pression osmotique π (atm) d'une solution contenant 1,05 mole de sucre par litre à diverses températures T (°K)

T	π	$\frac{\pi}{T}$
273	24,8	0,091
283	25,7	0,091
293	26,6	0,091
298	27,0	0,091

Dans les autres solutions diluées, la pression osmotique est exprimée par l'équation (IX, 15) indépendamment de la nature du solvant et de celle du soluté. Elle est donc déterminée, à température donnée, par la seule valeur de la

concentration des molécules de la substance dissoute (c'est-à-dire par leur nombre par unité de volume de la solution) sans que la nature de ces molécules et celle du milieu interviennent. L'équation (IX, 15) est de la même forme que l'équation d'état des gaz parfaits (III, 1), puisque la liaison entre la concentration et le volume est exprimée par la relation

$$c=\frac{n}{V}$$

Ainsi, la *pression osmotique est égale à la pression gazeuse qu'exercerait la substance dissoute, si elle occupait, à l'état gazeux à la même température, le même volume que la solution.* C'est Van't Hoff qui est arrivé, en 1884, à cette intéressante conclusion et qui formula la relation (IX, 15).

Il convient de remarquer que la pression osmotique peut atteindre des valeurs importantes. Ainsi, à 0 °C et pour une concentration aussi faible qu'une mole de substance dissoute par 22,4 l de solution, elle est égale à 1 atm. Les solutions dont les pressions osmotiques sont égales s'appellent *isotoniques* (*iso-osmotiques*).

§ 113. Détermination de la masse moléculaire d'une substance dissoute. Les équations (IX, 9), (IX, 11), (IX, 13) et (IX, 15) qui expriment l'abaissement de la pression de vapeur saturée et du point de congélation, l'élévation du point d'ébullition et de la pression osmotique en fonction de la concentration d'une solution, font intervenir la concentration molaire. Le nombre de moles d'une substance étant égal à son poids en grammes divisé par sa masse moléculaire, pour calculer cette dernière, on prendra une solution de cette substance, de concentration gravimétrique connue, et on effectuera la mesure de l'une des propriétés précédentes qui nous donnera sa concentration molaire. La masse moléculaire s'en déduit immédiatement. Habituellement, on mesure l'abaissement du point de congélation (*méthode cryoscopique*).

Dans l'équation (IX, 11) c est exprimé par le nombre de moles de substance dissoute contenues dans 1000 g de solvant. Supposons que dans G grammes de solvant on ait dissous g grammes d'une certaine substance dont on cherche à déterminer la masse moléculaire M. Cela signifie que G grammes de solvant contiennent $\frac{g}{M}$ moles de soluté et que pour 1000 grammes de solvant, on a $\frac{g\cdot 1000}{MG}$ moles de substance dissoute, c'est-à-dire que $c=\frac{g\cdot 1000}{MG}$.

En portant cette expression dans (IX, 11) nous obtenons M en fonction des autres grandeurs:

$$M=\frac{g\cdot K\cdot 1000}{\Delta T_3 G} \qquad \text{(IX, 16)}$$

Cette égalité permet, en utilisant un solvant ayant une constante cryoscopique connue, de déterminer la masse moléculaire de la substance dissoute par la mesure de ΔT_3, puisque toutes les autres grandeurs de la relation (IX, 16) sont connues.

L'appareil représenté fig. 93 permet les déterminations expérimentales de la masse moléculaire par la méthode cryoscopique.

On introduit dans le récipient *1* une masse déterminée de solvant. Le récipient *3* est rempli d'un mélange réfrigérant dont la température est inférieure de quelques degrés à la température de congélation du solvant. Une large éprouvette *2* enveloppe d'une couche d'air le récipient *1* et garantit son refroidissement plus lent et plus uniforme. La température est mesurée par un thermomètre *4*. On détermine la température de congélation du solvant pur contenu dans le récipient *1* tout en agissant sur les deux agitateurs *6* et *5*. Puis, par l'orifice

latéral 7, on introduit dans le récipient 1 une quantité pesée de la substance dont on cherche à déterminer la masse moléculaire. Après avoir bien mélangé, on refroidit de nouveau et on mesure la température de congélation.

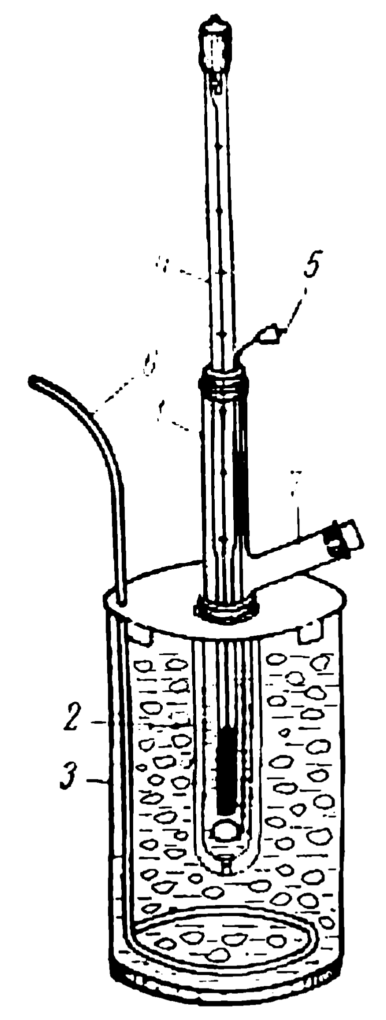


Fig. 93. Appareil de mesure de la masse moléculaire par la méthode cryoscopique

En définitive, on trouve G (masse du solvant), g (masse de la substance dissoute), t_1 (température de congélation du solvant pur), t_2 (température de congélation de la solution).

Nous en déduisons l'abaissement du point de congélation :

$$\Delta T_3 = t_1 - t_2$$

et nous trouvons, grâce à (IX, 16), la masse moléculaire cherchée.

Exemple. Soit à déterminer la masse moléculaire de l'alcool éthylique sachant qu'une solution aqueuse contenant 0,0874 g d'alcool éthylique pour 20 g d'eau gèle à $t_3 = -0{,}177$ °C.

Solution. Dans ce cas $\Delta T_3 = 0{,}177$, donc:

$$M = \frac{0{,}0874 \cdot 1{,}86 \cdot 1000}{0{,}177 \cdot 20} = 46$$

Cette valeur coïncide parfaitement avec la masse moléculaire théorique de l'alcool éthylique.

La possibilité d'utiliser cette méthode pour mesurer le degré de dissociation d'un électrolyte dans une solution est elle aussi très précieuse.

§ 114. Les solutions concentrées. Les relations entre les différentes propriétés des solutions concentrées et leur composition sont simples lorsqu'il n'y a pas d'interaction de nature chimique entre molécules des composants, ou quand les composants de la solution diffèrent peu, à l'état libre, par leurs propriétés et que leurs molécules ont une composition identique ou voisine et se distinguent peu par leurs dimensions ou leur structure. On peut citer, par exemple, les mélanges d'isomères (hexane et isohexane) ou d'homologues pas trop distants l'un de l'autre dans la série homologue, comme le benzène et le toluène. Dans ces solutions, les molécules de chaque composant sont dans des conditions qui se distinguent peu de celles dans lesquelles elles se trouvent à l'état pur. Aussi leurs propriétés ne subissent-elles pas de modifications notables. La formation de ces solutions ne s'accompagne ni d'effet thermique ni de variation de volume. Les chaleurs de vaporisation des composants de la solution restent semblables à celles des composants purs. La relation entre les propriétés de la solution, sa composition et sa concentration est très simple.

Il est évident toutefois que le cas considéré est loin d'être général. Au contraire, on rencontre le plus souvent des solutions formées de composants ayant des propriétés différentes. Alors les molécules des composants de la solution sont dans des conditions peu semblables à celles qui correspondent à l'état pur et, par conséquent, leurs propriétés seront modifiées. Par ailleurs, il faut très souvent tenir compte de l'influence plus considérable de facteurs comme la formation de combinaisons entre les molécules des composants, la décomposition partielle ou complète des complexes associés contenus dans les composants à l'état pur et la dissociation en ions des molécules des composants.

Un rôle essentiel est joué non seulement par la formation de combinaisons stables de composition déterminée, mais aussi par celle de combinaisons relativement instables des divers composants. Ces complexes ne peuvent pas toujours être isolés sous forme de corps purs et souvent leur *composition* est *variable* ; citons par exemple les hydrates des ions dans les solutions. Ces combinaisons des particules du soluté avec les molécules du solvant s'appellent *solvates* (processus de *solvatation*) ; dans le cas particulier des solutions aqueuses, elles sont appelées *hydrates* (processus *d'hydratation*). Les interactions intermoléculaires sont provoquées, habituellement, soit par une différence du caractère chimique des composants (par exemple acide et basique, dans le système constitué d'une amine et d'un acide), soit par la formation d'une liaison hydrogène entre les molécules des composants, soit encore par une interaction dipôle-dipôle dans le cas où ces molécules ont une structure polaire. Les intensités de ces interactions sont très variables et vont de la plus négligeable à la plus puissante.

Ces interactions influent sur beaucoup de propriétés des solutions. La formation des solutions dans les systèmes qui sont le siège d'une interaction intense quelconque s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur et d'une variation du volume.

Pour simplifier, nous étudierons surtout les solutions concentrées formées de deux composants.

Examinons d'abord la *pression de vapeur saturée* des solutions.

§ 115. Pression de vapeur saturée dans les systèmes simples (idéaux). Considérons un système formé de deux composants A et B. Puisque dans le cas général les deux composants de la solution peuvent être volatils et donc donner lieu à une certaine pression de vapeur, nous devons tenir compte non seulement de la pression totale de la vapeur p en équilibre avec la solution mais aussi des composantes de cette pression, sous forme de pressions partielles p_A et p_B des composants correspondants. On aura toujours :

$$p_A + p_B = p$$

Supposons que les composants A et B sont très voisins par leurs compositions, par les dimensions et la structure de leurs molécules et donc par leurs propriétés. Nous considérerons qu'ils ne forment pas de combinaisons entre eux et qu'ils ne s'associent pas (ou du moins que leur degré d'association ne se modifie pas lors de la formation de la solution). Recourons au schéma simplifié de la vaporisation

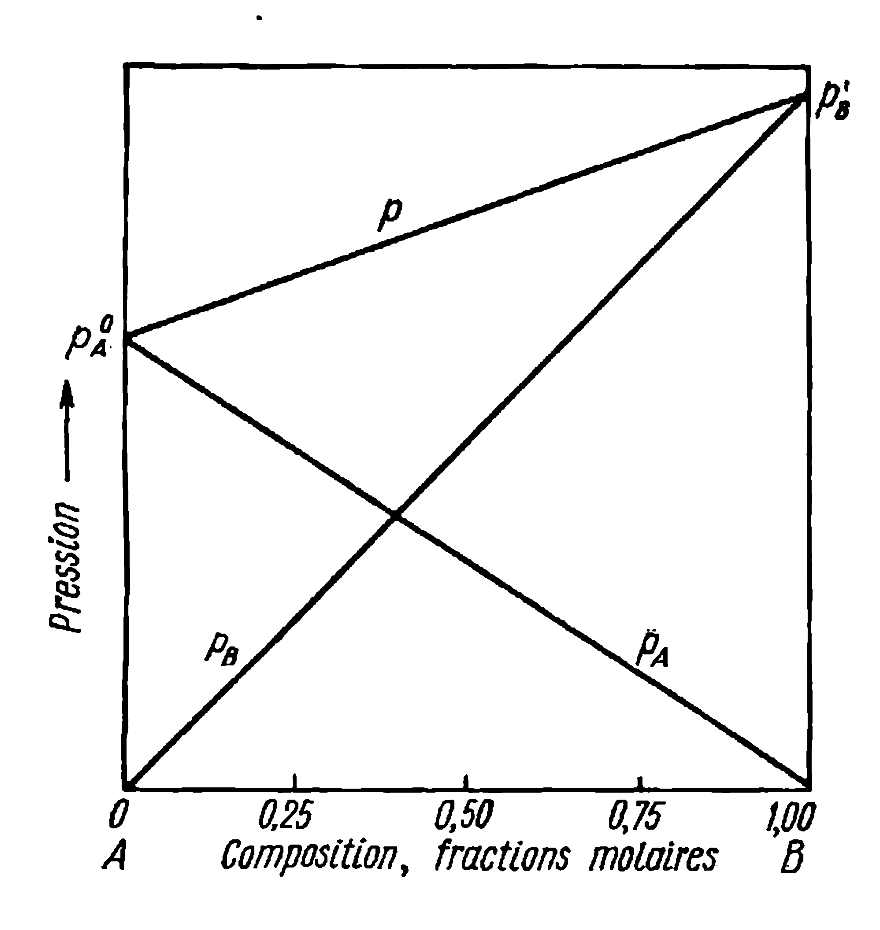


Fig. 94. Variation de la pression totale et de la pression partielle d'une vapeur en fonction de la composition dans les systèmes idéaux

(cf. § 109) et admettons que l'énergie nécessaire pour extraire les molécules d'une espèce donnée de la solution soit égale à celle nécessaire pour évaporer le composant liquide pur, c'est-à-dire que la chaleur de vaporisation est la même dans les deux cas. La pression partielle de la vapeur saturée de chaque composant au-dessus de la solution est alors proportionnelle, à température constante, à sa fraction molaire dans la solution, c'est-à-dire que: $p_A = k_A N_A$ et $p_B = k_B N_B$. Le coefficient de proportionnalité k_A est déterminé en faisant $N_A = 1$ et k_B l'est en faisant $N_B = 1$; ils sont égaux aux pressions des vapeurs saturées des composants

correspondants à l'état pur (p_A^0 et p_B^0), d'où

$$\boxed{p_A = N_A \cdot p_A^0} \quad \boxed{p_B = N_B \cdot p_B^0} \tag{IX, 17}$$

Il en résulte que la pression totale de la vapeur de la solution est égale à

$$p = N_A p_A^0 + N_B p_B^0$$

ou bien, puisque $N_A = 1 - N_B$

$$\boxed{p = p_A^0 + N_B (p_B^0 - p_A^0)} \tag{IX, 18}$$

Ces relations sont linéaires par rapport à N. Aussi il leur correspond, dans le diagramme qui exprime la relation entre la pression totale, les pressions partielles et la composition, des lignes droites (fig. 94). Les directions de ces droites sont déterminées par les points suivants. Quand $N_B = 0$ et $N_A = 1$, nous avons $p = p_A = p_A^0$ et $p_B = 0$, tandis que si $N_B = 1$ et $N_A = 0$, nous avons $p_A = 0$ et $p = p_B = p_B^0$.

Exemple. Les relations (IX, 17) et (IX, 18) rendent bien compte de la pression de la vapeur du mélange de benzène et de toluène. Sachant qu'à 70 °C la pression de saturation de la vapeur du benzène pur est $p^0_{C_6H_6} = 547{,}4$ mm Hg, et que celle du toluène est $p^0_{C_6H_5CH_3} = 202$ mm Hg, déterminer les pressions partielles et totales des vapeurs en équilibre, à cette température, avec un mélange liquide de toluène et de benzène dans lequel la fraction molaire du toluène est $N_{C_6H_5CH_3} = 0{,}20$.

Solution. On trouve, à l'aide de l'équation (IX, 17), les pressions partielles des composants. Compte tenu de ce que la fraction molaire du benzène dans ce mélange est $N_{C_6H_6} = 0{,}80$, nous pouvons écrire :

$$p_{C_6H_6} = 0{,}8 \cdot 547{,}4 = 437{,}9 \text{ mm Hg}$$

$$p_{C_6H_5CH_3} = 0{,}2 \cdot 202 = 40{,}4 \text{ mm Hg}$$

Donc, la pression totale sera:

$$p = 437{,}9 + 40{,}4 = 478{,}3 \text{ mm Hg}$$

Quoique ces raisonnements ne soient pas tout à fait rigoureux, les valeurs que l'on obtient coïncident assez bien avec les données expérimentales. Ces données montrent que dans le cas le plus simple où il ne se produit pas de combinaisons des molécules des composants ou de décompositions de complexes associés dans la solution formée de composants proches par leurs propriétés, la *relation entre les pressions totales et partielles et la composition de la solution (exprimée en fractions molaires) est linéaire*, ou presque linéaire. Ce cas comprend

les systèmes *benzène-toluène*, *n-hexane-n-heptane*, les mélanges d'hydrocarbures isomères, etc. Ces systèmes se rencontrent aussi parmi les liquides polaires (par exemple le système alcool méthylique-alcool éthylique).

Dans tous ces systèmes, la formation de mélanges à partir des composants ne s'accompagne d'aucun effet thermique notable, ni d'aucune variation de volume (plus exactement, ces variations sont en général très petites). Aussi les valeurs des chaleurs de vaporisation des composants à partir de la solution sont les mêmes que pour les composants purs.

Les systèmes dans lesquels ces conditions sont rigoureusement respectées méritent une attention particulière. Ils sont *simples* quant aux rapports entre leurs propriétés thermodynamiques et leur composition.

Les solutions simples sont souvent appelés *solutions idéales*.

Néanmoins, les propriétés de la majorité des systèmes s'écartent notablement des propriétés des systèmes idéaux; de plus, ces écarts peuvent se distinguer non seulement par leurs valeurs mais aussi par leurs sens. D'habitude, on exprime leurs propriétés thermodynamiques en les comparant avec celles des systèmes idéaux et en caractérisant les écarts observés.

Examinons le processus de transition isothermique d'une mole de composant i de l'état de vapeur saturée au-dessus du liquide pur (à la pression p_i^0) à l'état à la pression p_i, correspondant à son état dans la vapeur saturée au-dessus de la solution qui contient N_i fractions molaires de ce composant. En supposant que les lois des gaz parfaits s'appliquent aux vapeurs, on peut définir que pour un tel processus:

$$\Delta H_{i,\mathrm{v}} = 0 \qquad \text{(IX, 18a)}$$

et, conformément aux équations (VII, 53) et (VII, 55):

$$\Delta S_{i,\mathrm{v}} = R \ln \frac{p_i^0}{p_i} \quad \text{et} \quad \Delta G_{i,\mathrm{v}} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \qquad \text{(IX, 18b)}$$

Pour les états d'équilibre du composant donné (liquide et vapeur) les valeurs G_i étant égales, pour la transition d'une mole de composant liquide i en solution liquide de composition donnée, on doit avoir:

$$\Delta G_{i,\mathrm{l}} = \Delta G_{i,\mathrm{v}} \qquad \text{(IX, 18c)}$$

c'est-à-dire

$$\Delta G_{i,\mathrm{l}} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \qquad \text{(IX, 18d)}$$

Pour les systèmes idéaux:

$$\frac{p_i}{p_i^0} = N_i$$

donc, au cas du processus examiné :

$$\Delta S_{i,\,v} = -R \ln N_i \quad \text{et} \quad \Delta G_{i,\,v} = \Delta G_{i,\,l} = RT \ln N_i \qquad \text{(IX, 18e)}$$

Puisque dans les systèmes idéaux $\Delta H = 0$ et $\Delta G = -T\Delta S$, on a :

$$\Delta S_{i,\,l} = -R \ln N_i \qquad \text{(IX, 18f)}$$

Ces relations démontrent que dans les systèmes idéaux ΔS et ΔG de chaque composant en solution ne dépendent que de leurs valeurs à l'état pur à la même température et de la fraction molaire du composant, mais ne dépendent pas de l'espèce, du nombre et de la teneur relative en autres composants.

Donc, on peut démontrer que dans les systèmes binaires, les variations générales des fonctions ci-dessus lors de la formation d'une mole de solution composée de deux composants données, sont égales à $\Delta H = 0$:

$$\Delta S = R\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

$$\Delta G = RT\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

§ 116. Pression de vapeur saturée dans un système quelconque. Les fig. 95 et 96 représentent les courbes caractéristiques qui expriment la pression de la vapeur en fonction de la composition de la solution dans les systèmes dont les propriétés s'écartent de celles des systèmes idéaux. Les écarts entre ces courbes et celles qui expriment une dépendance linéaire, dans le sens des valeurs supérieures (fig. 95) sont dits *positifs*, tandis que les écarts dans le sens des valeurs inférieures (fig. 96) sont dits *négatifs*.

Les données expérimentales montrent que le signe des écarts des pressions partielles des deux composants et de la pression totale est en général le même ; de plus, dans la plupart des cas, il reste le même quelle que soit la composition du système donné.

Les solutions dont la *pression de la vapeur a un écart positif* se forment le plus souvent à partir de composants purs avec une *absorption d'énergie* ; ces deux propriétés sont bien sûr liées entre elles, puisque l'absorption de chaleur, lors de la formation d'un mélange, aboutit à une diminution de la quantité de chaleur nécessaire pour que le liquide se transforme en vapeur, ce qui facilite le processus d'évaporation, les autres conditions restant invariables. Par suite, les pressions de vapeur de chaque composant au-dessus de la solution sont plus grandes que dans le cas du système idéal. Dans de tels systèmes, la formation de la solution s'accompagne, le plus souvent, d'une certaine *augmentation du volume* ; toutefois le cas contraire n'est pas rare.

Les solutions dont la pression de vapeur manifeste des *écarts négatifs* se forment habituellement à partir des composants purs avec un dégagement de chaleur. Par suite, la chaleur de vaporisation

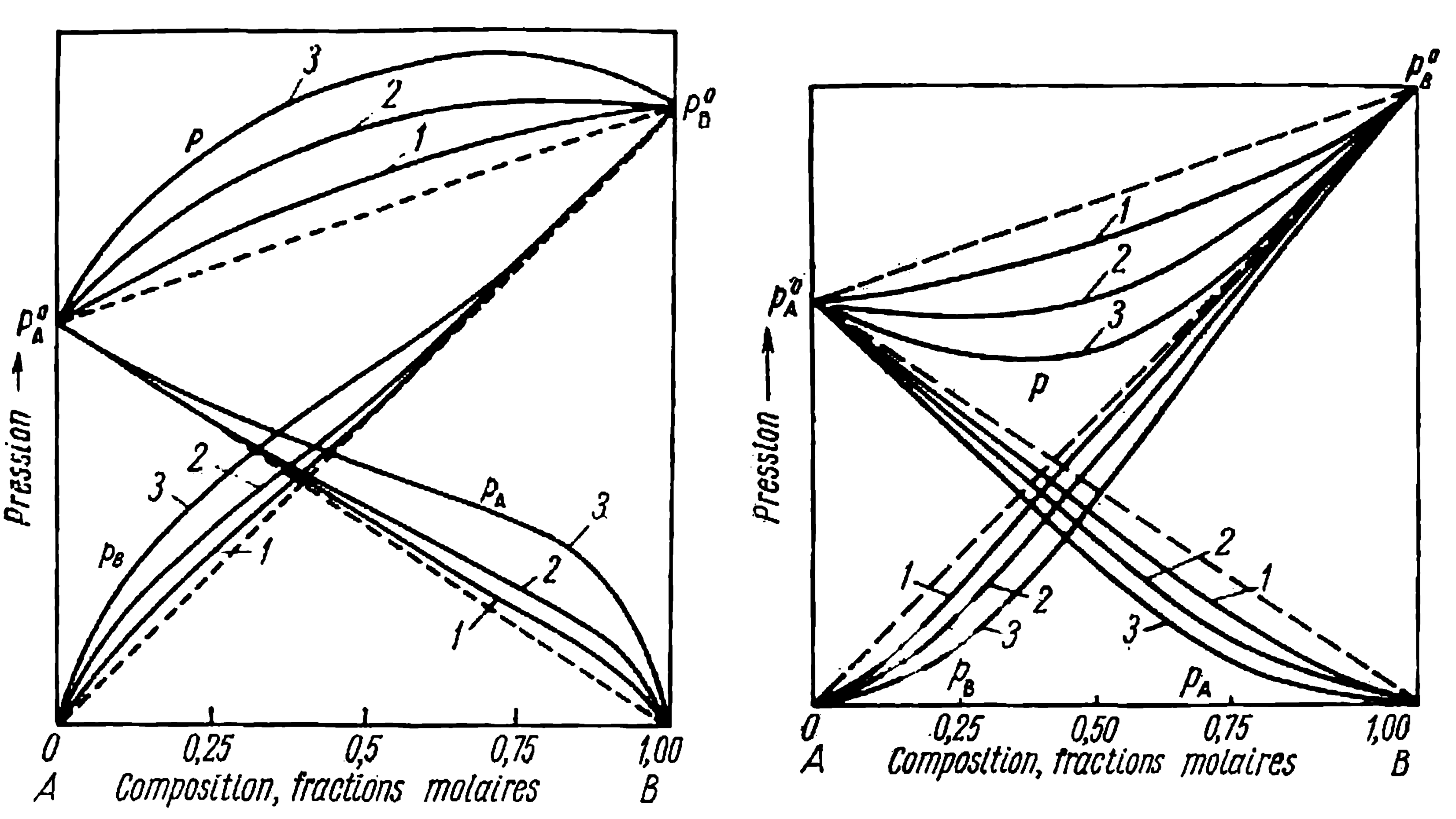


Fig. 95. Variation de la pression totale et de la pression partielle d'une vapeur en fonction de la composition dans les systèmes à écarts positifs

(les courbes *1*, *2*, *3* correspondent à des systèmes ayant divers écarts)

Fig. 96. Variation de la pression totale et de la pression partielle d'une vapeur en fonction de la composition dans les systèmes à écarts négatifs

(les courbes *1*, *2*, *3* correspondent à des systèmes ayant divers écarts)

des composants à partir de la solution est plus grande que celle des composants purs. Ainsi, la pression de la vapeur saturée est plus petite que dans le cas des systèmes idéaux. La formation de la solution à partir des composants s'accompagne alors, le plus souvent (mais pas toujours), d'une *diminution du volume.*

Examinons maintenant les *causes de ces écarts.* A cet égard, les facteurs les plus importants sont, en général, les processus liés à une variation des dimensions moyennes des particules du liquide. Il faut citer la *diminution des dimensions des particules* qui résulte de la dissociation partielle ou totale des complexes associés qui peuvent exister dans l'un des composants à l'état pur, ainsi que l'*augmentation du volume des particules* à la suite de la formation de combinaisons entre les molécules des composants. Une diminution du degré d'association provoque une absorption d'énergie lors de la formation de la solution, facilite l'évaporation des molécules et entraîne des écarts positifs de la pression de vapeur. En revanche, la formation de combinaisons entraîne l'effet contraire. Souvent, une diminution du degré d'association et la formation de combinaisons s'effectuent en même temps, quand l'un ou les deux composants de la solution sont associés à l'état pur et que pendant la formation de la solution, parallèlement à la variation des dimensions moyennes des complexes constitués de molécules d'une seule espèce, il apparaît des complexes formés de molécules de diverses espèces, qui ont souvent des compositions variables et ne répondent à aucune relation stœchiométrique simple. Les influences de ces processus opposés peuvent souvent se compenser en partie, mais cette compensation partielle n'est pas la même par rapport aux différentes propriétés des composants.

Examinons les systèmes où ces écarts dans un sens ou dans un autre se manifestent avec le plus de netteté. Les systèmes constitués d'alcools et d'hydrocarbures, en particulier des alcools les plus simples et des hydrocarbures de la série limite, sont des exemples de systèmes dans lesquels se produit une décomposition des complexes associés de l'un des composants. Une fois dans un solvant non polaire, les complexes formés de molécules d'alcool sont dissociés ; de plus, dans des solutions très diluées, cette dissociation aboutit à séparer complètement les molécules. Dans ce cas, il ne se produit aucun processus de formation de combinaisons qui compenserait la dissociation des molécules. Aussi la formation de la solution s'accompagne d'une notable absorption de chaleur (dépensée à dissocier les complexes, par exemple des molécules associées de l'alcool lors de sa dissolution dans un hydrocarbure saturé) et les écarts que manifeste la pression de vapeur de la solution ainsi formée sont nettement positifs. (Ceci résulte de ce que pour séparer du liquide des molécules isolées, il faut une énergie moins grande que pour en séparer

des complexes de molécules.) On peut observer des phénomènes semblables dans d'autres systèmes, quand un composant fortement associé se mélange avec un composant non polaire et que leurs molécules ne se combinent pas.

Le système *éther-chloroforme* est un exemple de système dans lequel il se forme des combinaisons entre les molécules des composants (et où on n'observe pas d'autres processus). Dans de tels systèmes, la formation de la solution est accompagnée d'un dégagement sensible de chaleur et on observe un écart négatif entre les courbes *pression de vapeur-composition* et celles qui expriment la dépendance linéaire.

Le troisième facteur qui entraîne un écart entre les propriétés des solutions et celles des systèmes idéaux est l'attraction habituelle des molécules des composants. Dans le système constitué de composants semblables, les forces d'attraction s'exerçant entre les molécules des différents composants se distinguent peu de celles qui s'exercent entre les molécules de même espèce; aussi, lors de la formation de la solution, les conditions d'existence des molécules d'un composant donné ne se modifient pas notablement et ces solutions se comportent comme des solutions idéales. En revanche, si la solution est formée de composants dissemblables, les forces d'attraction entre les molécules des différents composants seront distinctes des forces d'attraction des molécules de même espèce et les conditions d'existence des molécules d'un composant donné dans la solution se distingueront de leurs conditions d'existence à l'état de composants purs; leurs propriétés s'écarteront du cas parfait. Le troisième facteur n'entraîne jamais des écarts aussi forts que ceux qui sont dus à deux premiers (variation du degré d'association et formation des combinaisons), mais il agit sur la plupart des systèmes même en l'absence des deux premiers facteurs (ou si leur influence est minime). L'influence du 3e facteur est diverse, tant par son signe que par sa valeur.

§ 117. L'activité et le coefficient d'activité. Il convient, lorsqu'on étudie les propriétés *thermodynamiques* des solutions, de recourir à l'activité:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \qquad \text{(IX, 19)}$$

Conformément à l'équation (IX, 17), le rapport $\frac{p_i}{p_i^0}$ est égal, dans les solutions idéales, à la concentration molaire du composant considéré dans la solution. L'activité est une fonction auxiliaire dans les calculs thermodynamiques; sa valeur totale caractérise le degré de liaison des molécules du composant. Lorsqu'un composant donné forme certaines combinaisons, son activité devient plus petite et, inversement, l'activité s'accroît lorsque le degré d'association du

composant diminue. L'activité permet d'examiner l'écart entre les propriétés d'un composant donné dans telle ou telle solution et ses propriétés dans une solution idéale, sa concentration molaire étant la même. L'activité dépend de l'espèce et de la concentration de chacun des autres composants de la solution, ainsi que de la température et de la pression, mais elle est indépendante de l'expression de la concentration et, ainsi que le montre l'égalité (IX, 19), elle est une grandeur sans dimension.

On appelle *activité* (ou plus précisément *activité thermodynamique*) *d'un composant la grandeur qui est liée aux autres grandeurs thermodynamiques de la même façon que la concentration de ce composant est liée à celles-ci dans les solutions idéales.* L'activité d'un composant dépend de la composition de la solution (ou plutôt de la concentration de chacun des composants), ainsi que de la température et de la pression. Les propriétés dont dépend l'activité sont notamment l'énergie de Gibbs, la pression partielle de la vapeur saturée, la température de congélation, la température d'ébullition, la constante d'équilibre de la réaction chimique, etc. *Pour exprimer la relation entre l'activité et ces propriétés pour les solutions ou les mélanges gazeux quelconques, il suffit de remplacer, dans les relations qui expriment ces propriétés en fonction des concentrations pour les solutions idéales, les concentrations par les activités.*

Souvent, on emploie, au lieu de l'activité, une grandeur appelée *coefficient d'activité* γ_i. Ce coefficient est égal au rapport de l'activité à la concentration, et, par exemple, dans le cas où la concentration est exprimée en fractions molaires:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

Ce coefficient est lui aussi une fonction thermodynamique auxiliaire. Il caractérise le degré d'écart entre les propriétés d'un composant dans la solution donnée et les propriétés qu'il aurait dans une solution idéale. La valeur numérique du coefficient d'activité dépend aussi de la façon dont on exprime la concentration de la solution *.

Exemple. La pression partielle de la vapeur d'eau au-dessus d'une solution aqueuse d'alcool éthylique contenant 0,042 fraction molaire d'alcool est égale à $p_{H_2O} = 16{,}8$ mm Hg à 20 °C. La pression de la vapeur de l'eau pure à cette

* L'activité a_i du composant i de la solution à température donnée est liée d'une façon univoque à son potentiel chimique μ_i (§ 92*) par la relation suivante :

$$\mu_i = G_i + RT \ln a_i$$

où G_i est l'énergie de Gibbs du composant pur à la même température.

Aussi, lorsqu'on considère les propriétés des composants d'une solution, on peut se servir, en plus de l'activité ou du coefficient d'activité du composant donné, de son potentiel chimique.

température est:

$$p^0_{H_2O} = 17,5 \text{ mm Hg}$$

Déterminer l'activité et le coefficient d'activité de l'eau dans cette solution. A l'aide de la valeur de l'activité obtenue, calculer la température de congélation (c'est-à-dire la température du début de la cristallisation) de cette solution.

Solution. D'après la relation (IX, 19), nous déterminons l'activité de l'eau:

$$\alpha_{H_2O} = \frac{16,8}{17,4} = 0,960$$

La fraction molaire de l'eau dans la solution est égale à

$$1,000 - 0,042 = 0,958$$

Donc, le coefficient d'activité de l'eau

$$\gamma_{H_2O} = \frac{\alpha_{H_2O}}{N} = \frac{0,960}{0,958} = 1,002$$

Pour déterminer la température de congélation, il convient d'abord d'exprimer la concentration de l'alcool par sa molalité. Sachant que pour 0,042 mole d'alcool, il y a 0,958 mole d'eau, c'est-à-dire qu'il y a 0,958·18,01 g d'eau, nous déterminons la molalité:

$$c = \frac{0,042 \cdot 1000}{0,960 \cdot 18,01} = 2,43 \text{ moles/1000 g } H_2O$$

A l'aide de la valeur $K_{H_2O} = 1,859$, nous trouvons l'abaissement du point de congélation suivant l'équation (IX, 11)

$$\Delta T_3 = 1,859 \cdot 2,43 = 4°,52$$

Par conséquent, la température de congélation de la solution considérée (ou plus exactement la température du début de la formation de cristaux de glace) est −4°,52 C.

Il ne faut pas oublier qu'une telle résolution n'est pas rigoureuse. Le remplacement de la concentration par l'activité permet de rendre compte de l'influence de l'écart entre les propriétés de la solution considérée et celles des solutions idéales. Mais l'établissement de l'équation (IX, 11) peut également reposer sur d'autres hypothèses simplifiantes qui peuvent introduire, pour de telles concentrations, des erreurs notables.

L'application de cette méthode de calcul a un caractère formel; elle n'explique pas les causes de telles ou telles particularités des propriétés ou des interactions des particules de la solution.

Le développement des méthodes d'étude des solutions, telles que l'analyse spectrale, la méthode des atomes marqués, permettent de recueillir des renseignements précieux sur la constitution interne des solutions. Toutefois, les données obtenues sont encore nettement insuffisantes pour déterminer les diverses autres propriétés des solutions. Aussi il faut souvent se contenter de la méthode qui permet de révéler, sous une forme globale, les diverses influences. Le coefficient d'activité (tout comme l'activité) rend compte de l'ensemble des influences des particularités de la structure interne; il permet d'effectuer des calculs déterminés des propriétés de solutions;

de plus, il reflète l'influence tant du facteur énergie que du facteur entropie. Toutefois, avec le progrès de nos connaissances, il sera possible de passer de l'utilisation formelle du coefficient d'activité à une compréhension plus profonde de la liaison entre différentes propriétés des solutions et les diverses particularités de leur constitution interne.

En utilisant l'égalité (IX, 19), on peut obtenir à partir de (IX, 18b), pour le cas général:

$$\Delta G_i = RT \ln a_i$$

qui est analogue à l'équation (IX, 18e) pour les systèmes idéaux. Pourtant, à condition que $\Delta H = 0$, il est impossible d'en déduire des égalités analogues simples. A l'heure actuelle, parmi les théories des solutions différentes c'est la théorie des solutions régulières de Hildebrand qui est la plus répandue. Elle s'applique aux systèmes pour lesquels on admet que la formation de la solution à partir des composants purs serait accompagnée du même changement d'entropie que dans les systèmes idéaux de composition analogue, c'est-à-dire $\Delta S_i = -R \ln N_i$. Dans ce cas:

$$\Delta S = -R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

$$\Delta G = \Delta H + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

§ 118. Composition de la vapeur des solutions. Lorsque les deux composants de la solution sont volatils à l'état pur, sa vapeur sera formée des deux composants. Néanmoins, dans le cas général, la proportion relative des composants dans la vapeur et dans le liquide n'est pas la même. Pour les *systèmes idéaux*, il est facile d'établir la relation entre la composition de la solution et celle de la vapeur qui est en équilibre avec elle. La composition de la vapeur au-dessus d'une solution n'est égale à la composition de la solution que dans les systèmes dont les composants ont à l'état pur une même pression de vapeur, c'est-à-dire quand $p_A^0 = p_B^0$ (les mélanges d'isomères optiques sont des exemples de ces rares systèmes). Dans tous les autres cas, la composition de la solution et celle de la vapeur se distinguent d'autant plus que les pressions de vapeur au-dessus des composants purs sont différentes. Dans les systèmes idéaux, la proportion relative du composant ayant à l'état pur la pression de vapeur la plus élevée est toujours plus grande dans la vapeur que dans le liquide. Convenons de désigner, par la suite, ce composant par la lettre B.

La fig. 97 représente en pointillé les courbes caractéristiques qui expriment la composition de la vapeur en fonction de la composition de la solution dans les systèmes idéaux. La diagonale du carré correspond au cas où les compositions de la vapeur et du mélange

sont identiques. Les écarts de cette diagonale seront d'autant plus importants que les différences des pressions de vapeur des divers composants à l'état pur seront grandes. Chacune des courbes est relative à une température déterminée. Lorsque la température varie, la position de la courbe peut se modifier quelque peu, mais cette modification est toujours assez insignifiante.

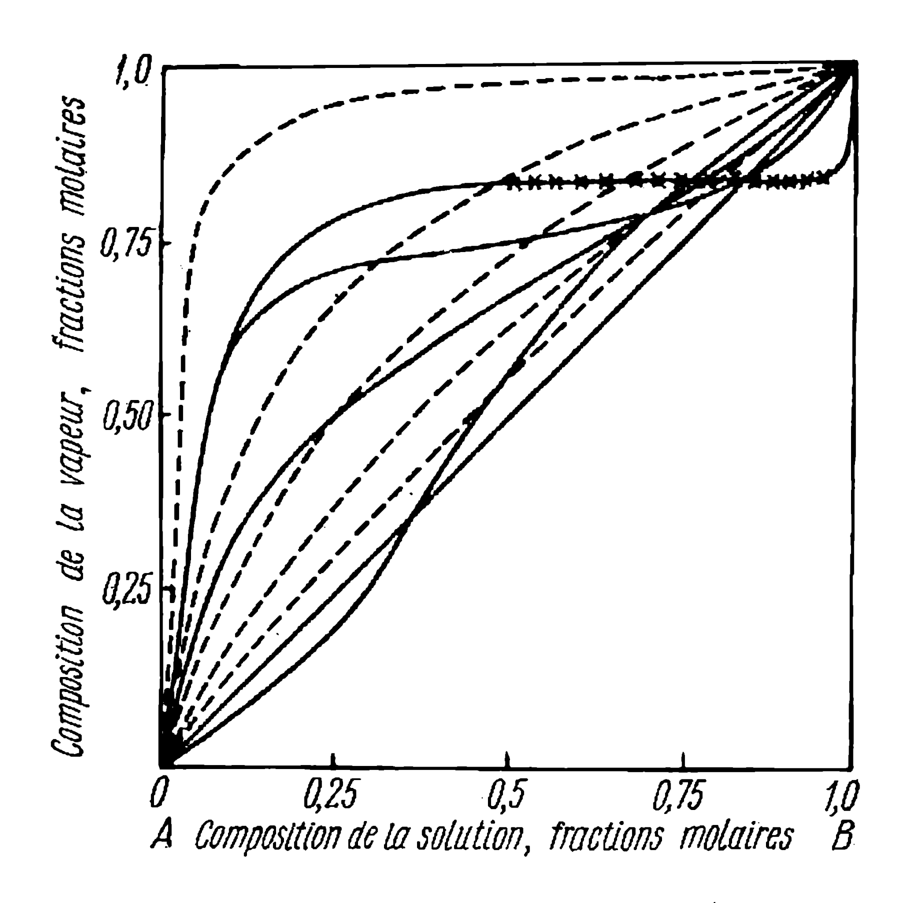


Fig. 97. Composition d'une vapeur et d'un liquide en équilibre dans divers systèmes

Les courbes caractéristiques qui expriment la composition de la vapeur en fonction de la composition de la solution, dans un système où la relation entre la pression de la vapeur et la composition qui n'est pas linéaire, sont représentées fig. 97 par des traits pleins. Lorsque la proportion relative d'un composant donné augmente en phase liquide, sa proportion relative dans les vapeurs s'accroît toujours. Le segment horizontal de l'une des courbes, marqué par des croix, correspond à la région de séparation (cf. § 123). Ces courbes sont d'autant plus déformées que la pression de la vapeur s'écarte de la variation linéaire. Il convient de souligner particulièrement qu'il en résulte souvent une intersection de la courbe avec la diagonale du carré.

La relation entre la composition de la vapeur, la composition de la solution et la pression totale est régie par deux lois, découvertes en 1881 par D. Konovalov ; ces deux lois peuvent être établies tout à fait rigoureusement par un raisonnement thermodynamique pour le domaine des pressions pas trop élevées.

La première loi de Konovalov caractérise la relation entre les compositions de la vapeur et du liquide en équilibre et l'influence de l'addition d'une certaine quantité d'un composant sur la pression totale de la vapeur.

La *première loi de Konovalov* peut être énoncée de la façon suivante :

a) *l'augmentation de la proportion relative d'un composant en phase liquide entraîne toujours une augmentation de sa proportion relative dans la vapeur* ;

b) *dans un système binaire où la vapeur et le liquide sont en équilibre, la vapeur est toujours plus riche que le liquide en composant dont l'addition au système provoque une augmentation de la pression totale de la vapeur, c'est-à-dire qui abaisse la température d'ébullition du mélange à la pression donnée.*

On constate aisément que cette loi est respectée dans un système quelconque.

La seconde loi de Konovalov s'applique dans des cas moins généraux ; il apparaît (fig. 95 et 96) que dans certains systèmes les courbes de la pression totale de la vapeur sortent des limites du domaine défini par les pressions de saturation de la vapeur des composants purs, constituant ainsi des *maxima* et des *minima*. Les solutions qui correspondent aux points de maximum ou de minimum sont dites *azéotropiques*, ou *à point d'ébullition constant*. Elles jouent un grand rôle dans la distillation.

La *seconde loi de Konovalov* établit que

les points de maximum et de minimum sur la courbe de la pression totale de la vapeur correspondent aux solutions dont la composition est équivalente à celle de la vapeur en équilibre avec elles.

C'est précisément à ces solutions que correspondent, sur la fig. 97, les points d'intersection des courbes avec la diagonale du carré. (Pour tout point de la diagonale, l'abscisse et l'ordonnée sont égales, c'est-à-dire que ces points correspondent à des solutions dont la composition de la vapeur est équivalente à la composition de la solution.)

§ 119. Température d'ébullition des solutions. Quand on étudie les températures d'ébullition, il faut comparer des solutions à des pressions identiques et non à des températures égales. Celui des deux liquides comparés dont la pression de vapeur est la plus grande

à température égale jouit du point d'ébullition le moins élevé. Nous continuons à désigner par la lettre B, comme nous l'avons convenu, le composant dont le point d'ébullition est le plus bas.

Sur le diagramme qui représente les variations de la température d'ébullition en fonction de la composition (diagramme *composition-température d'ébullition*), il est convenu de construire deux courbes dont l'une relie ces températures à la composition de la

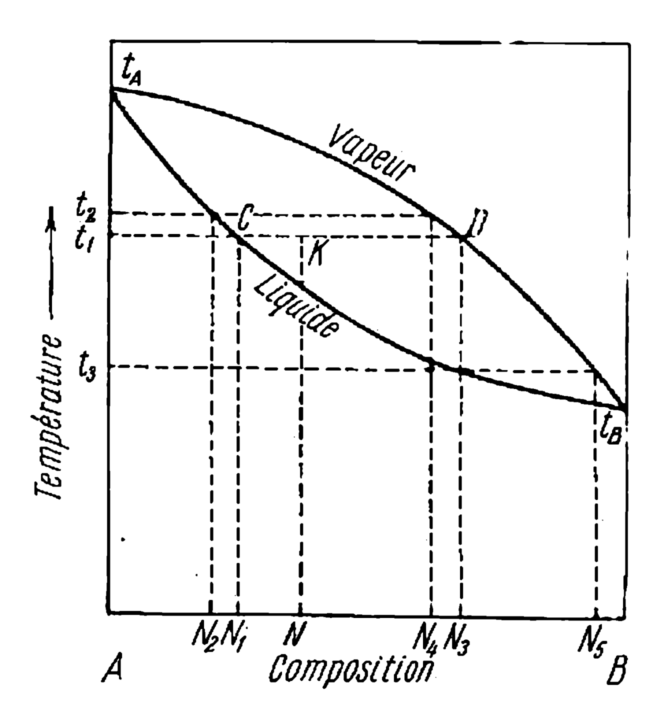


Fig. 98. Diagramme composition-température d'ébullition des mélanges binaires

phase liquide et l'autre à la composition de la vapeur; ceci est apparent fig. 98. La courbe inférieure correspond aux compositions du liquide (*courbe du liquide*), tandis que la courbe supérieure représente la vapeur (*courbe de la vapeur*).

A une température t_1 (à pression donnée), la solution liquide de composition N_1 boullira; la vapeur en équilibre avec cette solution aura la composition N_3.

La région du diagramme située au-dessous de la courbe du liquide représente les états des solutions de diverses compositions à des températures inférieures à la température d'ébullition (*région du liquide*). La région du diagramme située au-dessus de la courbe de la vapeur correspond à l'état des vapeurs de diverses compositions à des températures plus grandes que leurs températures de condensation (*région de la vapeur*). Le domaine délimité par les courbes du liquide et de la vapeur correspond aux systèmes hétérogènes constitués des solutions liquides et des vapeurs en équilibre.

Une telle méthode de combinaison des diagrammes est applicable pour exprimer la relation entre la pression de vapeur saturée,

la composition du liquide et la composition de la vapeur, la température donnée restant invariable (cf., par exemple, le diagramme supérieur gauche fig. 99). Dans ce cas, la région du diagramme située

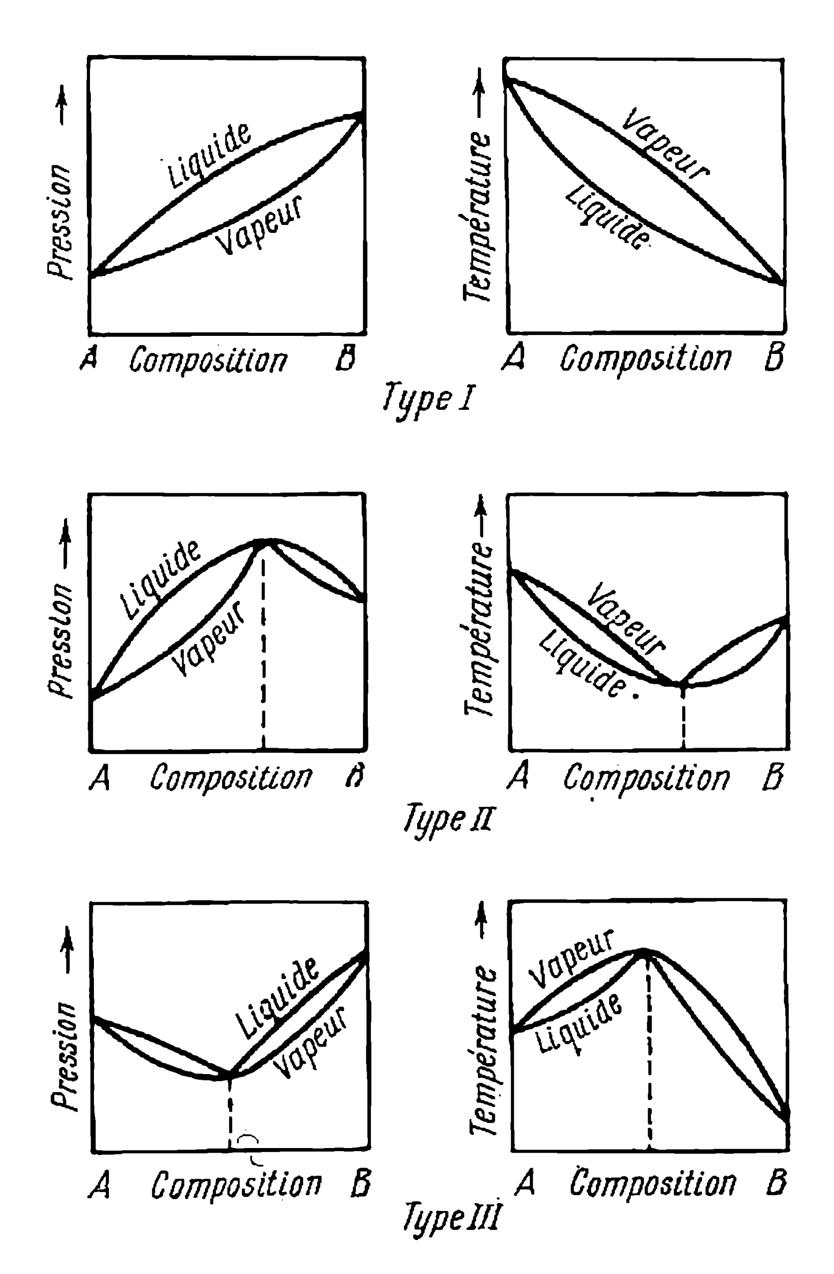


Fig. 99. Diagramme composition-pression de vapeur et composition-température d'ébullition pour divers types de systèmes

au-dessus de la courbe du liquide correspond à l'état de solution liquide, la région au-dessous de la courbe de la vapeur correspond à l'état des vapeurs et la région délimitée par les courbes du liquide et de la vapeur, représente les systèmes hétérogènes.

La fig. 99 compare les diagrammes des pressions de vapeur (à température constante) et les diagrammes des températures

d'ébullition (à pression constante) pour les trois types fondamentaux de ces diagrammes.

Les systèmes ayant un maximum sur la courbe de la pression de la vapeur présentent un minimum pour la courbe de la température d'ébullition et inversement. Les points de maximum et de minimum correspondent aux solutions dont la composition est identique à celle de la vapeur en équilibre avec elles (*seconde loi de Konovalov*).

§ 120*. Distillation des mélanges binaires. *La distillation est un processus permettant de séparer les différentes parties constitutives d'une solution*; cette méthode est fondée sur la différence de composition de la vapeur et du liquide en équilibre. Cette séparation est réalisée d'autant plus aisément que la différence de composition est plus accentuée.

Les systèmes qui se distinguent par les diagrammes de leur température d'ébullition (cf. fig. 99) se comportent différemment lors de la distillation. Examinons d'abord les systèmes faisant partie du premier des trois types (cf. fig. 98). Quand on chauffe une solution de composition N_1, elle commence à bouillir quand la température t_1 est atteinte. La vapeur en équilibre avec cette solution a la composition N_3. Elle est plus riche en composant B que la solution liquide, aussi, après l'évaporation d'une certaine quantité de solution, la partie restante est plus riche en composant A et sa composition est par exemple N_2. La solution jouissant de cette composition ne pourra pas bouillir tant que la température t_2 ne sera pas atteinte. La vapeur en équilibre avec cette solution aura la composition N_4. Elle sera elle aussi plus riche en composant B que la solution. Par suite, le restant de la solution s'enrichira en composant A et la température d'ébullition s'élèvera. En définitive, le liquide ne contiendra pratiquement plus que le composant pur A et la température d'ébullition atteindra t_A.

Considérons maintenant les vapeurs. Si la vapeur dégagée par la solution a, par exemple, la composition N_3, le condensat soumis de nouveau à la distillation bouillira à la température t_2, et sa vapeur (de composition N_5) sera encore plus riche en composant B. En renouvelant ces opérations de condensation et de distillation, on peut enfin parvenir à ce que la vapeur ne contienne pratiquement que le composant B à l'état pur. Par conséquent, dans les systèmes de ce type un mélange binaire peut être séparé en ses composants purs par distillation.

Cette méthode de séparation ne peut s'appliquer aux systèmes appartenant au second et au troisième types.

Examinons le processus de la distillation des systèmes appartenant au second type (fig. 100). Si une solution de composition N_1, intermédiaire entre A et C (c'est-à-dire différente de la composition

de l'azéotrope), est soumise à la distillation, la vapeur en équilibre avec la solution aura la composition N_2, c'est-à-dire qu'elle sera plus riche en composant B que la solution. Le restant s'enrichissant en composant A bouillira à une température plus élevée, t_2 par exemple. En continuant la distillation, on peut parvenir à ce que le liquide ne contienne que le composant A à l'état pur. Mais on ne

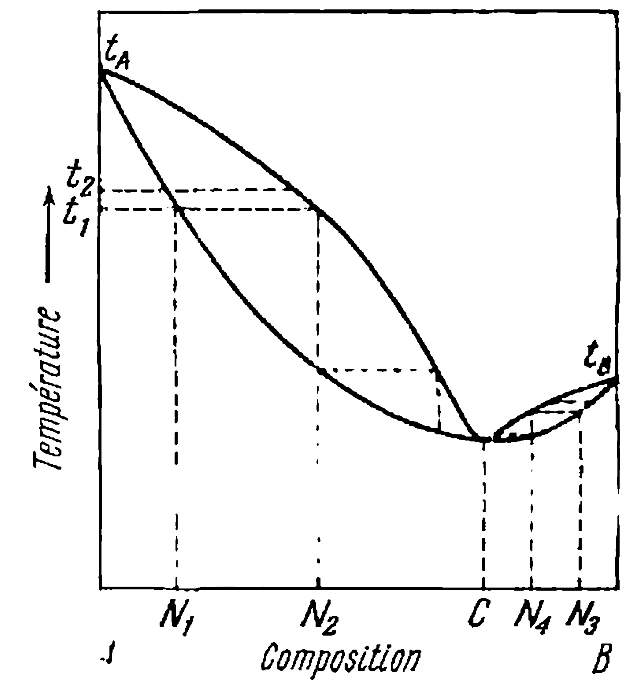


Fig. 100. Diagramme composition-température d'ébullition pour un système à point azéotropique

peut obtenir par la même méthode le composant pur B à partir de la solution de composition N_1. En effet, des condensations et des distillations répétées aboutiront à la vapeur de composition C. Le liquide formé par la condensation de la vapeur de composition C aura, lui aussi, la composition C et une nouvelle distillation aboutira à nouveau à une vapeur de composition C, puisque dans les solutions azéotropiques, la composition de la vapeur est identique à celle du liquide. Ainsi, la solution de composition N_1 peut être séparée par distillation seulement en son composant pur A et en la solution azéotropique C. Cette conclusion est valable pour toutes les solutions dont la composition est intermédiaire entre A et C.

Par un raisonnement semblable, on peut montrer que la distillation d'une solution quelconque, ayant une composition intermédiaire entre C et B, ne peut fournir que le composant pur B et, de nouveau, la solution azéotropique de composition C.

Le système *eau-alcool éthylique*, par exemple, fait partie de ce type de systèmes. Il existe, pour lui, un minimum de la température d'ébullition (78,13 °C) lorsque la masse d'alcool représente 95,57% de la masse du système (à la pression atmosphérique). Il n'est pas possible d'obtenir l'alcool à l'état pur, par distillation,

à partir de solutions contenant une plus petite proportion de ce corps.

Les considérations précédentes sont valables pour les systèmes du troisième type. L'acide chlorhydrique en est un exemple. Quoique sous la pression atmosphérique, l'eau bouille à 100 °C et le chlorure d'hydrogène à —85 °C, la solution contenant 20,24% de chlorure d'hydrogène bout à 108,5 °C. Une solution contenant moins de 20,24 % de chlorure d'hydrogène peut être séparée par distillation en une solution azéotropique contenant 20,24 % de chlorure d'hydrogène et en eau pure. Ni les solutions plus riches en chlorure d'hydrogène ni le chlorure d'hydrogène pur ne peuvent être obtenus par cette méthode. Inversement, la distillation de toute solution contenant plus de 20,24 % de chlorure d'hydrogène aboutira à ce même mélange azéotropique et à du chlorure d'hydrogène pur (à la température de —85 °C). Les solutions azéotropiques se rencontrent, en

Tableau 27

Quelques solutions azéotropiques

Composants		Points d'ébullition, °C			Teneur en composant A de la solution azéotropique en % de la masse
A	B	A	B	Solution azéotropique	
Solutions à minimum sur la courbe d'ébullition					
Eau	Alcool éthylique	100,0	78,3	78,13	4,43
Eau	Alcool isopropylique	100,0	82,44	80,37	12,10
Alcool méthylique	Benzène	64,7	80,2	58,34	39,55
Alcool éthylique	Benzène	78,3	80,2	68,24	32,37
Alcool éthylique	Chloroforme	78,3	61,16	59,4	7,0
Toluène	Chlorure stannique	110,7	118,85	109,15	48
Sulfure de carbone	Acétone	46,25	56,25	39,25	66
Solutions à maximum sur la courbe d'ébullition					
Eau	Acide nitrique	100,0	86,0	120,5	32
Eau	Chlorure d'hydrogène	100,0	—85	108,5	79,76
Chlorure d'hydrogène	Ether méthylique	—84	—23,65	—1,5	60

pratique, dans de nombreux systèmes (acide chlorhydrique, solutions aqueuses de l'acide nitrique, des alcools éthylique ou propylique, etc.).

Le *Tableau 27* rassemble les données relatives à quelques solutions azéotropiques.

§ 121*. Règle du levier. Il est souvent nécessaire, lors des calculs quantitatifs des équilibres des phases, de déterminer la composition totale d'un système lorsque les diverses phases en équilibre de composition donnée sont prises dans telle ou telle proportion. De même, il faut parfois déterminer la proportion relative des phases d'une composition donnée formées par la séparation d'un système d'une composition initiale donnée. Il est commode, pour résoudre ces problèmes ou d'autres qui leur sont semblables (et qui ne sont pas nécessairement relatifs à des équilibres de phase), de se servir d'une méthode semi-graphique fondée sur ce que l'on appelle *règle du levier*.

Examinons la fig. 98. A l'état liquide du système correspond toute la région située sous la courbe du liquide, c'est-à-dire relative aux températures plus basses que la température d'ébullition des solutions d'une composition donnée. La région située au-dessus de la courbe de la vapeur correspond à l'état gazeux du système en entier. La région en forme de lentille, comprise entre la courbe du liquide et celle de la vapeur, correspond aux systèmes hétérogènes, c'est-à-dire aux systèmes où existent simultanément une phase liquide et une phase gazeuse. A une température t_1, la composition du liquide est déterminée par le point C, celle de la vapeur par le point D. La composition globale d'un système hétérogène quelconque contenant du liquide et de la vapeur peut être représentée par des points correspondants, disposés sur la droite qui joint les points C et D. La position du point indiquant la composition d'un certain système hétérogène donné est déterminée par la quantité relative de chacune de ces phases. Si les quantités de ces phases sont égales, le point du système est situé rigoureusement à mi-chemin entre les points C et D. Si la quantité de la phase liquide est trois fois plus grande que celle de la phase gazeuse, le point du système est plus près de C; il est situé de façon à ce que sa distance à D soit trois fois plus grande que sa distance à C. Dans le cas général, si les quantités de vapeur et de liquide sont égales respectivement à n_v et n_l moles, le rapport des segments CK et KD, déterminés par le point K du système hétérogène, sera égal à $\frac{CK}{KD} = \frac{n_v}{n_l}$.

Nous avons raisonné en recourant à la concentration molaire pour exprimer la composition et aux quantités molaires des phases. Il est possible d'aboutir au même résultat en exprimant la composi-

tion par la concentration en masse, déterminée par la masse de chacune des phases. Tout cela conduit à la règle suivante (*règle du levier*).

Le point qui correspond à la composition d'un système binaire hétérogène est situé sur la droite qui joint les points représentatifs des phases coexistantes. De plus, les segments de la droite déterminés par ces points, sont inversement proportionnels aux quantités de chacune des phases.

Les quantités de chacune des phases doivent être données en unités de masse lorsque les compositions sont exprimées sur un diagramme par des parties ou des pourcentages en poids et en moles lorsque les compositions sont données en fractions ou en pourcentages molaires.

On établit que la *règle du levier est l'expression graphique de la règle générale des mélanges.*

La règle du levier s'applique aussi aux systèmes constitués de deux couches liquides et aux systèmes comprenant une phase liquide et une phase solide.

§ 122*. La rectification. Le procédé de séparation des diverses parties d'une solution par des condensations et des distillations fractionnées (§ 120) permet d'obtenir, dans les systèmes ne contenant pas de mélanges azéotropiques, les composants à l'état pur; dans ceux qui contiennent des azéotropes, on aboutit à l'un des composants purs et au mélange azéotropique. Cette méthode de séparation s'appelle distillation *fractionnée*. Sous la forme décrite, elle est beaucoup trop difficile à mettre en œuvre dans l'industrie. La séparation est réalisée plus aisément s'il s'agit d'un processus ininterrompu et que les opérations de condensation et de distillation des différentes fractions sont automatiques. Le processus s'appelle *rectification* et son appareil fondamental *colonne de rectification*.

Ces appareils se présentent le plus souvent sous la forme d une *colonne à plateaux*. La fig. 101 représente le schéma d'une installation à rectifier. Elle comprend trois parties principales: la chaudière *1*, pourvue d'un dispositif chauffant *2*, la colonne de rectification *3* et le condenseur *4*. La colonne est pourvue d'une série de plateaux horizontaux *5* de diverses conceptions (en réalité, le nombre de plateaux est généralement beaucoup plus grand que ne le montre le dessin). La solution à distiller, préalablement réchauffée, arrive par le robinet *6* sur l'un des plateaux intermédiaires, le remplit et coule par le trop-plein *7* sur le plateau inférieur. Sur ce plateau, la solution liquide rencontre la vapeur qui s'élève et qui la traverse sous forme de bulles, en passant par les tubes *8* qui sont munis de cloches assurant le contact entre la vapeur et le liquide. A ce moment, une partie du composant le moins volatil de la vapeur se condense et une partie du composant le plus volatil passe de l'état liquide à l'état gazeux. Ainsi, la vapeur qui passe à travers les tubes *8* vers le plateau supérieur est plus riche en composant le plus volatil que la vapeur qui arrive au plateau inférieur, tandis que le liquide qui coule sur le plateau inférieur à travers le tuyau *7* est plus riche en composant le moins volatil que le liquide qui arrive sur le plateau supérieur. Ce processus se répète sur chaque plateau

et, finalement, si la colonne est munie d'un nombre suffisant de plateaux et que le régime de fonctionnement de la colonne soit correct, on recueille à la partie supérieure de cette dernière des vapeurs qui sont pratiquement celles du composant pur le plus volatil, tandis que le liquide qui se rassemble dans la chaudière est constitué du composant pur le moins volatil. Ce liquide peut être évacué de la chaudière grâce au robinet *9*. (Dans le mélange fournissant des azéotropes, l'un de ces produits sera la solution azéotropique.)

Les vapeurs du composant le plus volatil se condensent lorsqu'elles passent dans le condenseur *4*; de plus, une partie de ce condensat, appelée *flegme*, est réintroduite par la canalisation *10* sur le plateau supérieur de la colonne, afin d'assurer le fonctionnement normal des parties supérieures de cette dernière. L'autre partie est rassemblée, grâce à la canalisation *11*, dans un réservoir.

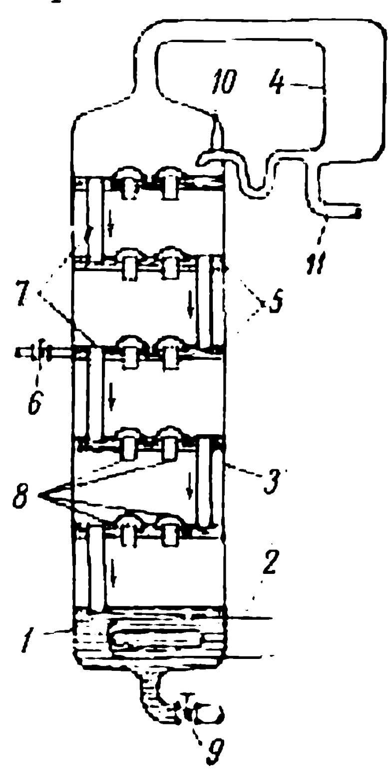


Fig. 101. Colonne de rectification (schéma)

La rectification est un procédé largement employé tant dans l'industrie qu'en laboratoire. Elle permet d'obtenir à l'état pur, ou du moins dans un état enrichi, les parties constitutives d'une solution initiale. Des substances naturelles (le pétrole) ou des produits tels que le goudron de houille, de charbon de bois ou de tourbe sont des mélanges ou des solutions d'un grand nombre de différents composés chimiques. Certains d'entre eux, lorsqu'ils sont séparés de la solution, s'avèrent être des *produits plus précieux que le mélange initial en entier*. La rectification est aussi très employée pour séparer les mélanges gazeux.

De nombreux composés, comme l'alcool éthylique quand il est produit par fermentation, ou l'alcool méthylique et l'acétone obtenus par la distillation sèche du bois, se présentent d'abord sous la forme de solutions diluées, dont on les extrait par distillation et rectification. On peut encore citer beaucoup d'autres exemples semblables.

La séparation des composants d'un mélange par rectification est plus difficile dans les systèmes dont les divers composants à l'état pur ont des pressions de vapeur saturée voisines ou dans lesquels il se forme un mélange azéotropique. Dans ces cas, on applique souvent la *distillation azéotropique* et la *distillation extractive*. Elles sont fondées sur l'addition au système d'un troisième composant qui a des pouvoirs dissolvants différents par rapport aux deux composants initiaux du système et qui modifie donc de façon inégale la volatilité de ces derniers. En qualité d'exemple de distillation azéotropique, on peut citer la déshydratation de l'alcool éthylique par distillation avec addition de benzène. La séparation d'un mélange butane-butylène par distillation avec adjonction d'une solution aqueuse d'acétone constitue un exemple de distillation extractive.

Ces méthodes, toutefois, ne peuvent être utiles que dans les cas où les composants initiaux du système ont des compositions suffisamment différentes.

§ 123 *. Pression de vapeur saturée dans les systèmes à solubilité réciproque limitée des composants. Le diagramme de la pression totale et des pressions partielles des vapeurs saturées, représenté fig. 102 et relatif au système alcool butylique normal-eau, à 25 °C, est typique de ces systèmes.

A cette température, les liquides considérés ont une solubilité réciproque limitée. Les mélanges contenant de 51,2 à 98,118 % de moles d'eau (région hachurée, fig. 102) se séparent en deux couches: la couche alcool qui est un mélange quasi équimoléculaire (48,8 % d'alcool et 51,2 % d'eau) et la couche aqueuse ayant une concentration d'alcool de 1,882 %.

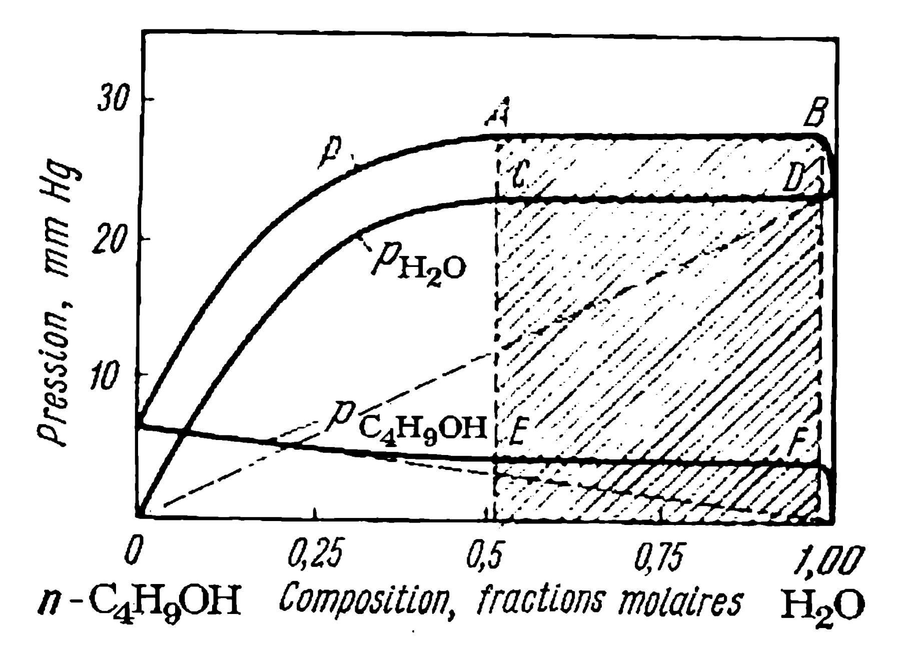


Fig. 102. Diagramme composition-pression de vapeur dans les systèmes à solubilité réciproque limitée des composants

Ainsi que l'avait déjà montré D. Konovalov, les deux couches liquides constituant ces systèmes ont à l'équilibre la même vapeur saturée (qui a même pression, même composition et donc dans laquelle les composants ont des pressions partielles identiques). Puisque toute la région hachurée du diagramme (fig. 102) correspond à la présence de deux couches liquides, les différences de la composition globale de la phase liquide entraînent seulement des différences de la quantité relative des deux couches, la composition de chacune d'elles restant invariable. Aussi la pression totale, tout comme les pressions partielles de saturation de la vapeur, garde des valeurs constantes dans toute la région hachurée. Ceci est exprimé sur le diagramme par les droites horizontales *AB*, *CD*, *EF*.

Lorsque la teneur en eau est inférieure à 51,2 % (région à gauche de la région hachurée), il ne se produit pas de séparation. Les pressions partielles des vapeurs d'alcool (lequel dans ce cas est le solvant) s'écartent relativement peu d'une dépendance linéaire; en revanche, les écarts sont très importants pour l'eau.

Dans la région située à droite de la région hachurée, c'est-à-dire lorsque la proportion d'alcool est inférieure à 1,882 %, la séparation n'a pas lieu non plus. Ici les pressions partielles de la vapeur d'eau s'écartent peu d'une dépendance linéaire, tandis que celles de la vapeur d'alcool manifestent des écarts importants.

Ces deux solutions saturées ont des vapeurs ayant même composition et même pression (cette pression est supérieure à celle de la vapeur de toute autre

solution homogène dans ce système) et leurs points d'ébullition constituent un minimum. Le système à deux couches a ce même point d'ébullition minimum, et lors de sa distillation à pression constante, la température reste invariable tant que l'une des couches n'est pas complètement épuisée; ce n'est qu'ensuite que la température commence à s'élever. Aussi les systèmes à deux couches peuvent être dits *hétéro-azéotropiques*. Dans ce cas la composition de la vapeur peut, toutefois, être intermédiaire entre les compositions des couches liquides ou sortir de ces limites ou encore, dans un cas particulier, coïncider avec la composition de l'une d'elles.

Si les liquides sont mutuellement insolubles, la pression de la vapeur de chacun d'eux reste égale à la pression de sa vapeur à l'état pur, indépendamment de la présence de l'autre liquide et quelle que soit la proportion de ce dernier. La pression totale de la vapeur du mélange des deux liquides insolubles mutuellement est égale à la somme des pressions des vapeurs des composants purs; la température d'ébullition de tous les mélanges est constante dans ce système tant que les deux phases liquides sont présentes, même en petite quantité; cette température est plus basse que la température d'ébullition des composants purs.

§ 124. Solutions des gaz dans les liquides. Les solutions des gaz dans les liquides ne se distinguent ni par leur nature ni par leurs propriétés des autres solutions liquides. En général, les concentrations des gaz dans ces solutions sont insignifiantes et ces solutions peuvent être considérées comme diluées. Les systèmes particuliers dans lesquels la solubilité est très grande par suite d'une interaction chimique entre le gaz dissous et le solvant constituent des exceptions. On peut citer, par exemple, les solutions de l'ammoniac ou du chlorure d'hydrogène dans l'eau. La faible concentration de la solution fait que les propriétés de cette dernière se distinguent peu de celles du solvant pur. D'ailleurs, la dissolution des gaz dans les liquides est accompagnée, dans le cas général, d'une variation de volume de la solution et d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur insignifiants. La dissolution d'un gaz dans un liquide s'appelle aussi *absorption du gaz par le liquide*.

La solubilité du gaz dépend, dans une large mesure, de la nature du gaz et du solvant, de la température et de la pression *. Dans le domaine des pressions peu élevées, la loi suivante, appelée aussi *loi de Henry*, rend assez bien compte de l'influence de la pression:

> *à température constante, la solubilité d'un gaz donné dans un solvant donné est directement proportionnelle à la pression de ce gaz au-dessus de la solution.*

Dans les systèmes doués d'une grande solubilité, on constate des écarts importants de la loi de Henry, même dans le domaine des pressions usuelles. Celle-ci ne s'applique d'une façon satisfai-

* Ceci a permis de développer récemment une méthode de fusion des métaux sous vide (employée en métallurgie). Le métal ainsi obtenu contient une quantité beaucoup plus petite de gaz dissous, ce qui améliore notablement certaines de ses propriétés.

sante à des systèmes quelconques que pour des pressions peu élevées et des concentrations suffisamment faibles. Si on laisse de côté le domaine des pressions élevées, la solubilité augmente toujours avec l'accroissement de la pression, mais cette croissance n'est pas toujours proportionnelle à la pression. Aux pressions élevées, l'élévation de la pression ne provoque pas toujours un accroissement de la solubilité.

Dans le cas de la dissolution d'un mélange gazeux, la solubilité de chacun des composants est déterminée par sa pression partielle; elle est généralement égale à la solubilité de ce gaz à l'état pur et à une pression égale à sa pression partielle dans le mélange. Avec l'élévation de la température, la solubilité des gaz diminue en général, comme il apparaît au *Tableau 28*. Cette influence est facile

Tableau 28

Solubilité de quelques gaz dans l'eau à diverses températures sous 760 mm Hg

Gaz	Solubilité *			
	à 0 °C	à 20 °C	à 60 °C	à 100 °C
H_2	0,02148	0,01819	0,01600	0,01600
O_2	0,04889	0,03103	0,01946	0,0172
CO_2	1,713	0,878	0,359	–
NH_3	1176	702	—	—

* La valeur de la solubilité est exprimée par le nombre de litres de gaz (dans les conditions standard) absorbés par un litre d'eau.

à déterminer en examinant l'équilibre entre un gaz et une solution comme un équilibre entre une solution et une vapeur, c'est-à-dire en exprimant la pression partielle du gaz au-dessus de la solution en fonction de la température. Cette dépendance est déterminée par l'équation de Clausius-Clapeyron (VIII, 8).

Dans la majorité des systèmes, la dissolution d'un gaz est accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'une diminution du volume, tout comme dans le cas d'une condensation de la vapeur. Aussi, d'après l'équation (VIII, 8), la pression du gaz au-dessus de la solution s'élève-t-elle avec la température, c'est-à-dire que sa solubilité diminue. Il existe toutefois des systèmes dans lesquels la dissolution d'un gaz s'accompagne non d'un dégagement mais d'une absorption de chaleur (par exemple les solutions de l'hydrogène dans l'eau sous

des pressions élevées). Dans ce cas, l'élévation de la température provoque une augmentation de la solubilité du gaz. La comparaison de la solubilité des divers gaz dans des conditions standard ne permet pas d'établir une loi simple et générale. Si on compare la solubilité des différents gaz non polaires dans les solvants non polaires, les gaz les plus facilement liquéfiables à l'état pur (par exemple ceux dont la température critique est la plus élevée) se révèlent les plus solubles. On peut remarquer de même que les gaz dont les molécules sont polaires se dissolvent, à conditions égales, plus facilement dans les solvants polaires que dans ceux qui sont non polaires. Le *Tableau 29* rassemble les valeurs de la solubilité de quelques gaz dans les différents solvants.

Tableau 29

Solubilité des gaz dans divers solvants à 20 °C et sous une pression de 760 mm Hg *

Gaz	Solubilité des gaz *		
	dans H_2O	dans C_6H_6	dans $(CH_3)_2CO$
He	0,0088	0,0180	0,0309
H_2	0,01819	0,068	0,0977
N_2	0,01570	0,1162	0,1747
O_2	0,03103	0,168	0,216
CO_2	0,878		—
H_2S	2,582	—	—
NH_3	702	—	–

* La solubilité est exprimée par le nombre de litres de gaz (dans les conditions standard) absorbés par un litre de solvant.

Les lois qui expriment la solubilité des gaz dans les liquides sont utilisées lors de l'étude des différents processus d'absorption des gaz par les liquides, d'extraction des parties constitutives d'un mélange gazeux par un absorbant liquide, et de celle des processus inverses: le dégagement des gaz dissous.

La matière de ce chapitre montre la diversité et la complexité des problèmes avec lesquels on se trouve confronté dans l'étude des solutions. Tout récemment encore, on examinait de façon privilégiée les solutions aqueuses (d'électrolytes et de non-électrolytes)

ainsi que les systèmes constitués de liquides formant des cristaux à réseaux cristallins moléculaires. De nos jours, la nécessité de résoudre un certain nombre de problèmes industriels a favorisé les travaux relatifs aux systèmes composés de sels ou de métaux fondus.

On étudie la dissolution d'un groupe de corps organiques macromoléculaires dans les solvants habituels. Grâce à de nouvelles méthodes d'expérimentation, il devient possible de déterminer les structures internes des différentes solutions et de découvrir la nature des interactions entre les particules en solution.

L'étude théorique des solutions a abouti, au prix de quelques hypothèses simplifiantes sur la structure interne, à des relations thermodynamiques approximatives (théories des solutions régulières de Hildebrand). L'application des méthodes statistiques ouvre de nouvelles perspectives devant la théorie des solutions.

CHAPITRE X

LES ÉQUILIBRES DE PHASE DANS LES SYSTÈMES CONDENSÉS

§ 125. Introduction. Ce chapitre est principalement consacré à l'étude de la solubilité des solides et des liquides dans les liquides. Le processus de dissolution est analogue, dans une certaine mesure, au processus d'évaporation. Lors de la dissolution, tout comme lors de l'évaporation, les particules de la substance donnée (molécules ou ions) passent dans la phase adjacente grâce à l'agitation thermique. Du point de vue thermodynamique, cela signifie que l'influence du facteur entropie l'emporte généralement, dans les conditions données, sur celle du facteur énergie.

Lors d'une dissolution d'un liquide dans l'autre, sans qu'une interaction chimique importante ait lieu, par exemple lors de la dissolution réciproque de deux hydrocarbures voisins, le passage des molécules dans l'autre phase n'exige presque aucune dépense d'énergie. Dans ce cas, l'agitation thermique (facteur entropie) est suffisante pour provoquer le mélange complet des composants.

Dans d'autres systèmes, le processus de dissolution peut exiger une dépense d'énergie, c'est-à-dire qu'il y a absorption de chaleur. Cela a lieu, par exemple, quand des molécules non polaires s'insèrent au milieu d'un solvant associé (ce qui provoque une diminution de son degré d'association) ou lorsqu'un composant associé se dissout dans un solvant non polaire (ce qui exige une dépense d'énergie pour rompre les liaisons entre les molécules du complexe). Dans ce cas, l'agitation thermique peut ne pas suffire pour mélanger complètement les composants.

Si la dissolution est accompagnée, dans une mesure ou dans une autre, de la formation de combinaisons entre les molécules des composants et d'un dégagement d'énergie, la dissolution s'en trouve être favorisée et l'influence des facteurs contraires est surmontée.

La solubilité des solides dans les liquides est en général limitée. A la différence de la dissolution des liquides, une dépense d'énergie s'impose afin de faire passer le soluté de l'état solide à l'état liquide ; cette énergie est égale à la chaleur de fusion. On peut s'en rendre compte en étudiant la dissolution d'un quelconque hydrocarbure cristallin dans un hydrocarbure liquide voisin. La chaleur de dissolution correspond à peu près, dans ce cas, à la chaleur de fusion de l'hydrocarbure dissous. Il ne faut cependant pas oublier que la

formation de combinaisons ou d'autres sortes d'interactions entre les molécules des composants ont une grande influence sur la dissolution des corps solides dans des liquides.

Quand il y a formation de combinaisons entre les particules des composants, la solubilité augmente. Très souvent l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons entre les particules d'une substance en train de se dissoudre est compensée par l'énergie dégagée lors de la formation de combinaisons entre les particules du soluté et les molécules du solvant. Ce phénomène joue un rôle important dans la dissolution des électrolytes forts dans l'eau par exemple. C'est précisément grâce à l'énergie dégagée lors de l'hydratation des ions que se produit la rupture des liaisons entre les ions pendant la dissolution des cristaux à réseau ionique. Inversement, la nécessité de dépenser une énergie supplémentaire, par exemple pour détruire les complexes dans le cas d'un solvant associé, et dans d'autres processus semblables, est toujours liée à une diminution de la solubilité. Quand ces facteurs agissent simultanément, leur influence totale sur la solubilité peut être extrêmement complexe.

La solubilité réciproque de deux liquides est limitée seulement dans le cas où la formation de la solution est accompagnée de l'absorption d'une notable quantité de chaleur. Les pressions partielles des vapeurs des deux composants dans la solution sont supérieures, dans ce cas, aux pressions partielles de ces vapeurs dans les systèmes simples correspondants (écart positif de la pression de vapeur), ce qui favorise le dégagement des deux composants de la solution.

La modification des conditions extérieures influe sur la solubilité, conformément à la loi du déplacement de l'équilibre (§ 87). Ainsi, la solubilité s'accroît avec la température lorsque le processus de dissolution s'accompagne d'une absorption de chaleur; elle décroît dans le cas contraire. (Il s'agit ici de la chaleur de dissolution dans une solution saturée.)

§ 126. Solubilité réciproque des liquides. Il existe des systèmes liquides dont les composants sont presque totalement non miscibles (eau-pétrole, eau-mercure, etc.); il existe aussi des systèmes dont les composants ont une solubilité réciproque limitée (par exemple les systèmes eau-aniline, eau-phénol, alcool méthylique-hexane normal) et enfin on observe dans beaucoup d'autres systèmes une solubilité réciproque complète des composants. Pour être rigoureux, il n'existe pas de liquides absolument insolubles l'un dans l'autre, car tous les liquides peuvent se dissoudre mutuellement, ne serait-ce que dans une mesure très faible.

Les lois fondamentales de la solubilité réciproque des liquides ont été établies par V. Alexéev, qui effectua les premières mesures systématiques de la solubilité.

Considérons un quelconque système dont les composants ont une solubilité réciproque limitée, par exemple le système *eau-aniline*. Introduisons dans un cylindre, muni d'un bouchon, une certaine quantité des deux composants et agitons énergiquement le cylindre jusqu'à ce que les deux couches liquides, qui se sont formées dans le cylindre, aient atteint l'état d'équilibre mutuel, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'agitation (la température et la pression restant constantes) cesse de modifier la composition des couches.

L'analyse révèle que chacune des deux couches contient les deux composants, mais tandis que la couche supérieure est composée principalement d'eau et qu'elle contient l'aniline en petite quantité (3,1 % en poids si l'expérience s'effectue à 20 °C), la couche inférieure, par contre, est composée essentiellement d'aniline et contient une quantité d'eau relativement plus petite (5,0 % à la même température). Si l'on introduit maintenant dans le cylindre une quantité supplémentaire de l'un des composants, l'eau par exemple, et qu'on répète l'expérience à la même température et à la même pression, on constate que la composition des couches en équilibre est restée inchangée. L'addition de l'eau a entraîné une augmentation du volume de la couche d'eau; simultanément une certaine quantité d'aniline et la quantité d'eau qui lui correspond sont passées de la couche d'aniline dans la couche aqueuse, ce qui a provoqué une augmentation encore plus grande du volume de la couche aqueuse et une diminution du volume de la couche d'aniline, la composition de chacune des couches restant invariable. Quelles que soient les quantités de l'un ou de l'autre des composants qu'on ajoute, la *composition de chacune des deux couches en équilibre reste invariable à température constante.*

Une variation des conditions extérieures entraîne une variation de la composition des couches en équilibre. Une élévation de la température aboutit généralement à une augmentation de la solubilité réciproque des liquides. Le système eau-aniline (fig. 103) en constitue un exemple. V. Alexéev montra, en 1876, que l'élévation de la température peut aboutir, dans ces systèmes, à une solubilité réciproque complète; la température au-dessus de laquelle la miscibilité mutuelle des deux composants est parfaite est appelée *température critique de dissolution* (ou plus exactement *température critique de dissolution supérieure*). Dans le système eau-aniline, elle est égale à 168 °C.

Si on représente graphiquement la composition des couches des liquides à solubilité limitée en fonction de la température, on obtient une courbe délimitant les régions correspondant aux systèmes homogènes et aux systèmes hétérogènes. Ces courbes, semblables à celles de la fig. 103, sont appelées *courbes de démixtion*. Un quelconque point de la région délimitée par cette courbe et l'axe des abscisses (région

hachurée, fig. 103) correspond à l'existence de deux couches. Les points de la courbe caractérisent les compositions des couches en équilibre; par exemple à 100 °C, les compositions sont déterminées par les points A′ et A″. La région située en dehors de la courbe correspond au système homogène (comprenant une seule couche). Les droites joignant les *couches conjuguées* (en équilibre), telles que la droite A′ — A″ (fig. 103) sont dites *droites de liaison.*

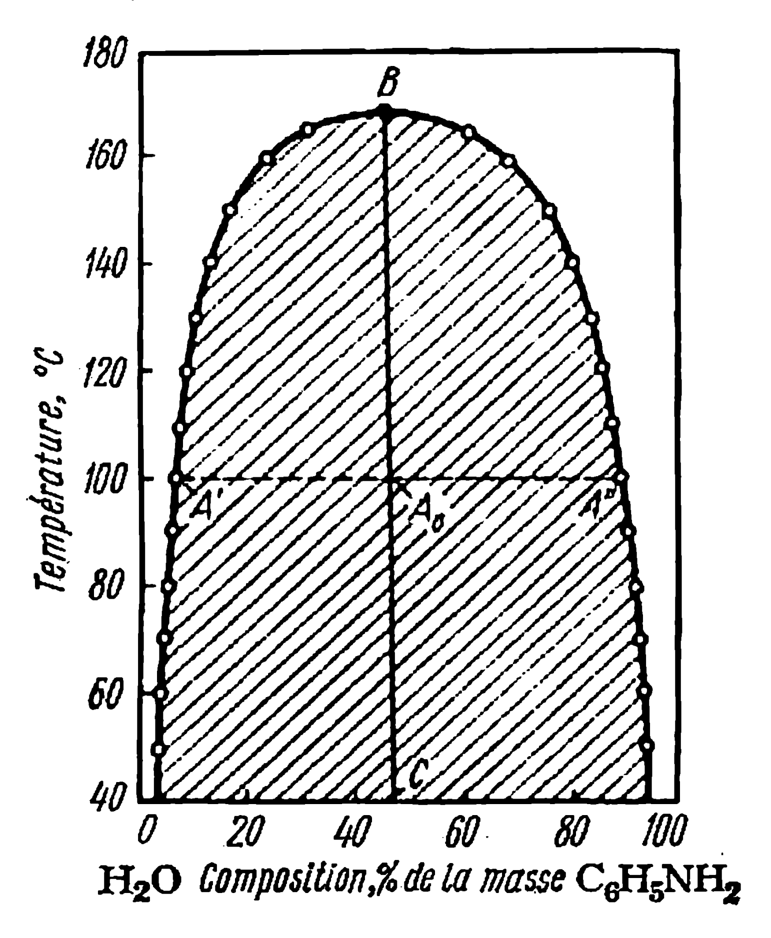


Fig. 103. Solubilité réciproque de l'eau et de l'aniline

V. Alexéev a trouvé une relation approchée, appelée *règle du diamètre rectiligne* ; d'après cette règle, dans la majorité des systèmes la *moyenne arithmétique des compositions des phases liquides en équilibre est une fonction linéaire de la température, et le point d'intersection de cette droite avec la courbe d'équilibre correspond à la température critique de dissolution.* Ainsi, tous les points de la droite *BC* (fig. 103) sont situés au milieu des segments délimités par les points représentant les compositions des couches liquides en équilibre, et par exemple l'abscisse du point A_0 est égale à la demi-somme des abscisses des points A′ et A″.

Dans certains systèmes, comme dans le système eau-diéthylamine, la solubilité réciproque augmente avec la diminution de la tempéra-

ture; de plus, il est possible d'atteindre un état de miscibilité parfaite. La température au-dessous de laquelle les composants se mélangent dans n'importe quelle proportion relative est appelée *température critique de dissolution inférieure.*

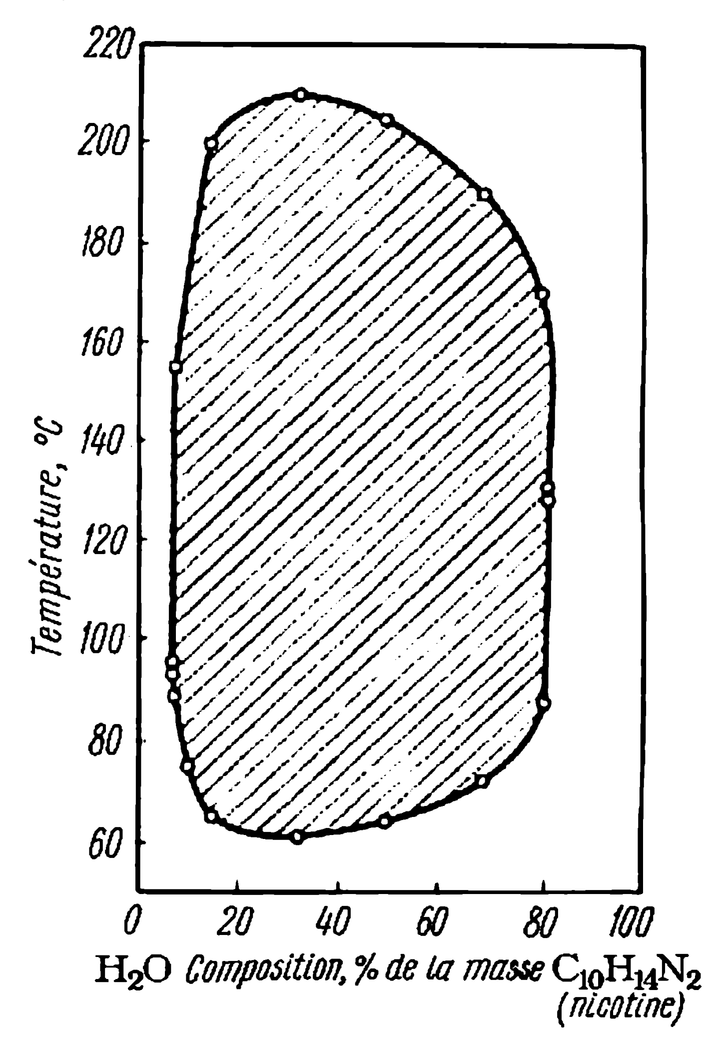


Fig. 104. Solubilité réciproque de l'eau et de la nicotine

Il existe des systèmes (comme le système eau-alcool isoamylique) dans lesquels l'élévation de la température dans un certain intervalle augmente la solubilité de l'un des composants dans l'autre, tout en diminuant celle de l'autre. Il y a enfin des systèmes ayant les deux températures critiques de dissolution, par exemple le système eau-nicotine (fig. 104). D'ailleurs, ces trois derniers types de systèmes sont assez rares. Généralement, la *solubilité réciproque des liquides augmente avec l'élévation de la température.*

La règle empirique suivant laquelle les *substances se dissolvent dans des substances semblables* est souvent applicable à la solubilité réciproque des liquides. Les substances proches par leur composition, leur structure et la dimension de leurs molécules se dissolvent

bien les unes dans les autres. Ainsi, les hydrocarbures se dissolvent aisément dans les hydrocarbures, les alcools dans les alcools, etc. Toutefois, cette règle n'est pas générale. On connaît de nombreux cas où des métaux à l'état de fusion ont des solubilités réciproques limitées; cela a lieu par exemple dans les systèmes Pb-Zn, Cr-Cu, Al-Cd. On ne peut prétendre que tous les sels fondus se mélangent totalement en toute proportion. Mais les sels proches par leur composition et leur structure moléculaire ont en général une bonne solubilité réciproque.

§ 127. Addition d'un troisième composant à un système liquide à deux couches. Loi de la distribution. Si on ajoute à un système constitué de deux composants et comprenant deux couches liquides en équilibre, une petite quantité d'un troisième composant, celui-ci se retrouvera présent, dans telle ou telle proportion, dans les deux phases après rétablissement de l'équilibre. L'expérience montre que dans le cas où la concentration du troisième composant est faible et que la dimension de ses particules est la même dans les deux phases, sa concentration dans les deux phases s'accroît proportionnellement à l'augmentation de la quantité de ce troisième composant dans le système.

Ainsi, pour une température déterminée, le *rapport des concentrations du troisième composant dans les deux phases liquides en équilibre est une grandeur constante*, *quelles que soient ces concentrations* (*loi de la distribution*).

Examinons par exemple le système constitué d'eau et de sulfure de carbone qui sont pratiquement non miscibles. Si on ajoute à ce système à couches des cristaux d'iode, on se rend compte aisément que celui-ci est présent dans les deux couches à l'équilibre. Toutefois, sa concentration dans le sulfure de carbone est environ 600 fois plus grande que sa concentration dans l'eau. De plus, si on introduit des différentes quantités d'iode, le rapport de sa concentration dans l'une des couches à sa concentration dans l'autre reste constant (à température constante et lorsque les quantités d'iode sont petites). Ainsi, si on désigne par $c_{a,1}$, $c_{a,2}$, $c_{a,3}$ . . . les concentrations consécutives de l'iode dans le sulfure de carbone et par $c_{b,1}$, $c_{b,2}$, $c_{b,3}$ . . . les concentrations de ce corps dans l'eau, le rapport des concentrations correspondantes sera une grandeur constante:

$$\frac{c_{a,1}}{c_{b,1}} = \frac{c_{a,2}}{c_{b,2}} = \frac{c_{a,3}}{c_{b,3}} = \ldots = K \qquad \text{(X, 1)}$$

La constante K s'appelle *coefficient de partage* (de distribution). La relation (X, 1) est l'expression mathématique de *la loi de la distribution*.

Dans certains systèmes les dimensions des particules de la substance distribuée ne sont pas identiques dans les divers solvants,

par suite de dissociations ou d'associations de ses molécules. Dans ces cas, la relation (X, 1) ne s'applique pas. Si la grandeur des particules de la substance répartie est deux fois plus petite dans le solvant (*a*) que dans le solvant (*b*), on peut, comme l'a montré Nernst, appliquer l'équation suivante:

$$\frac{c_a^2}{c_b} = K \qquad (X, 2)$$

N. Chilov et L. Lépine ont montré que les relations (X, 1) et (X, 2), ne s'appliquaient que dans des cas particuliers et que dans le cas général, il fallait utiliser la relation

$$\frac{c_a^m}{c_b} = K \qquad (X, 3)$$

où m est une grandeur constante pour un système donné, quand la température est invariable.

§ 128 *. Représentation graphique de la composition des systèmes ternaires. Il est plus commode d'étudier les solutions ternaires plus concentrées à l'aide de diagrammes représentant la proportion de chacun des composants du système. On peut adopter différentes sortes de graphiques.

Souvent on utilise des triangles équilatéraux (fig. 105, *a*). On forme un réseau triangulaire; en abaissant les hauteurs relatives aux trois sommets (droites A*a*, B*b*, C*c*) et en divisant chacune d'elles en dix parties égales, on mène par ces points les droites parallèles aux côtés du triangle. La composition d'un système ternaire quelconque est représentée de façon univoque à l'aide de ce réseau. Pour cela, supposons que les trois sommets du triangle correspondent respectivement aux trois composants purs A, B, C, et que chaque côté correspond au système binaire constitué des composants représentés par les sommets qui le sous-tendent (lorsque le troisième composant est complètement absent). Lorsqu'on se rapproche du sommet opposé à un certain côté, la quantité du composant correspondant s'accroît proportionnellement. Ainsi, chaque passage d'une parallèle à l'autre représente un enrichissement en ce composant de 10 %.

On a porté les proportions de chacun des composants sur les hauteurs correspondantes du triangle (cf. fig. 105, *a*). Par exemple, le point P représente la composition suivante: A — 50 %, B — 30 %, C — 20 %.

Chaque point du triangle détermine une seule composition du système ternaire et, inversement, à chaque composition il correspond un seul point. La composition peut être exprimée soit en fractions molaires, soit en parties en poids ou en fractions volumiques, soit encore en %.

La plupart du temps, on ne construit pas en pratique les hauteurs. Puisque les lignes parallèles à un certain côté déterminent sur les deux autres côtés des segments proportionnels à ceux qu'ils déterminent sur la hauteur, on peut porter la proportion des composants directement sur les côtés du triangle.

On utilise aussi un procédé quelque peu différent: la composition du système ternaire, représentée, elle aussi, par un point du triangle, est déterminée par trois segments d'un côté de ce triangle (cf. fig. 105, *b*). Le point P occupe dans ce triangle la même position que sur la fig. 105, *a*. Il est facile de voir que le segment AM correspond à la proportion du composant C (20 %), le segment NC à celle du composant A (50 %) et que le segment MN représente donc une proportion de 30 % du composant B. Ainsi en menant par le point donné des

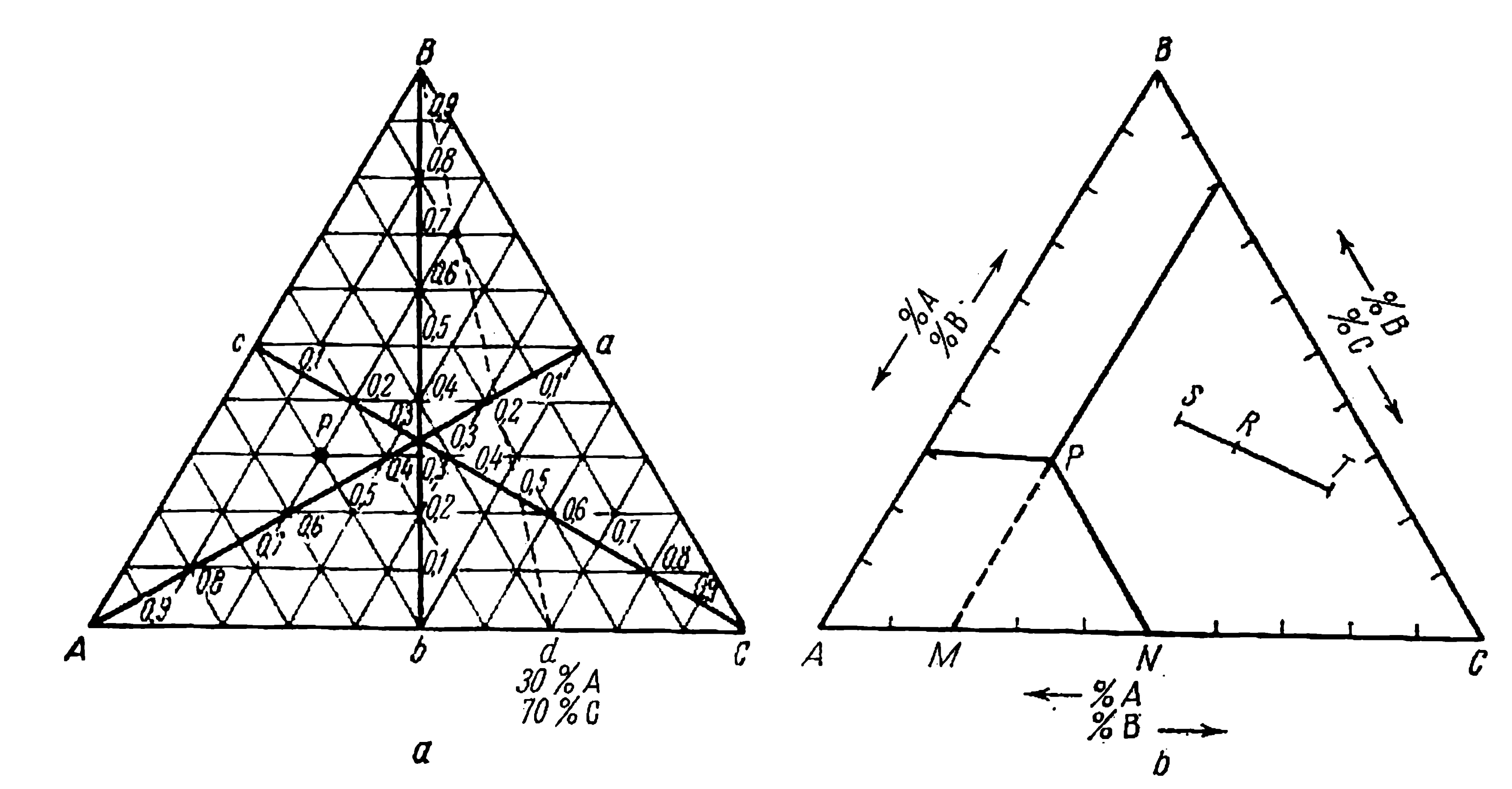


Fig. 105. **Triangles représentatifs de la composition des systèmes ternaires:**
a — triangle de Gibbs ; b — triangle de Roozeboom

droites parallèles aux deux autres côtés du triangle, nous déterminons sur le troisième côté des segments proportionnels à la quantité des composants correspondants. Il est évident que la somme de ces trois segments est toujours égale à 100 %. La position du point représentatif de la composition d'un certain système ternaire est la même quel que soit le procédé employé. Le premier procédé est celui du *triangle de Gibbs*, le second celui du *triangle de Roozeboom*.

Signalons deux lois générales caractéristiques des diagrammes triangulaires de composition.

Les points situés sur toute droite passant par l'un quelconque des sommets du triangle correspondent à un rapport constant des proportions des deux autres composants.

Ainsi, la droite B*b* (fig. 105, *a*) correspond à une proportion égale des composants A et C, tandis que la droite B*d* représente un rapport de 3 : 7 des proportions des composants A et C.

La *règle du levier* s'applique à un tel système tout comme au système binaire (cf. § 121). Ainsi, lorsque deux phases ont les compositions correspondant aux points *S* et *T* (cf. fig. 105, *b*), la composition du système formé par ces phases est exprimée, en fonction de la quantité relative de chacune d'elles, par les différents points de la droite qui joint les points *S* et *T*. Si les phases sont prises en quantités égales, ce point se situe au milieu du segment *ST*. Quand la phase représentée par le point *S* est prédominante, le point figuratif de la composition du système obtenu se rapproche de *S*.

Inversement, lorsqu'il s'agit de déterminer les proportions relatives de deux phases de composition connues *S* et *T*, phases formées à partir d'un système initial donné de composition *R*, les quantités de ces phases sont inversement proportionnelles aux distances du point *R* aux points *S* et *T*. Par une démarche analogue on résout les autres problèmes semblables.

§ 129 *. Les équilibres isothermiques dans les systèmes liquides ternaires. Dans les solutions concentrées, le coefficient de partage ne reste pas constant. Lorsqu'on ajoute une quantité importante du troisième composant, la solubilité

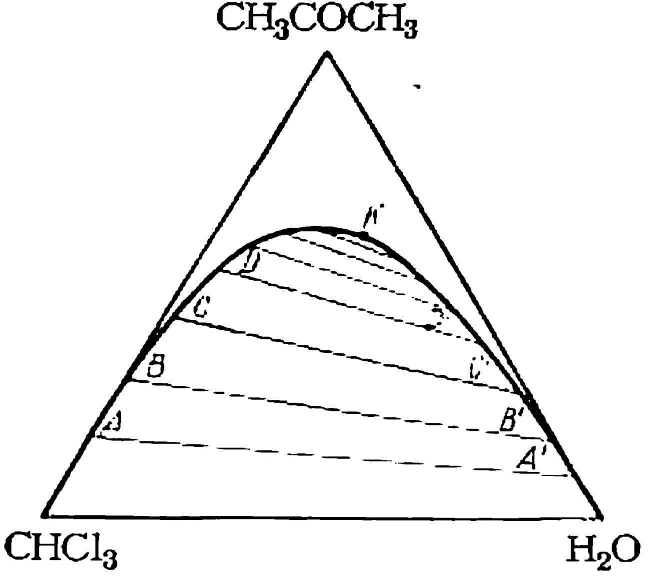


Fig. 106. Equilibre dans un système ternaire à solubilité réciproque limitée de deux composants

réciproque des deux premiers se modifie. Cela rend plus complexes et plus variées les relations entre les compositions des couches liquides en équilibre; il peut en résulter un système ternaire homogène ou, au contraire, hétérogène.

Si pour une certaine composition, un système liquide ternaire se sépare, à une certaine température, en deux (ou en trois) couches liquides, l'équilibre entre ces dernières, tout comme dans les systèmes binaires, est caractérisé par la pression partielle de vapeur saturée de chacun des composants qui est identique au-dessus de deux (ou de trois) phases liquides.

On rencontre le plus souvent les systèmes correspondant à la fig. 106, dans lesquels un des composants, en l'occurrence l'acétone, se mélange d'une façon illimitée avec les deux autres (l'eau et le chloroforme dans notre cas). Lorsqu'on ajoute de l'acétone dans le système à deux couches, constitué de ces deux composants, leur solubilité réciproque augmente jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Par ailleurs, les compositions des couches en équilibre deviennent de plus en plus voisines et le point K correspond à l'égalisation de leurs compositions, c'est-à-dire à la formation d'un système homogène. Le point K est appelé *point critique.*

Les droites AA', BB', CC' relient les compositions de deux couches en équilibre. Elles s'appellent, tout comme dans le cas des systèmes binaires, *droites de liaison.* Si l'acétone se répartissait également entre le chloroforme et l'eau, les droites de liaison se disposeraient parallèlement à la base du triangle. Mais comme sa concentration dans la couche de chloroforme est plus grande à l'équilibre que sa concentration dans la couche d'eau, les droites sont disposées obliquement dans ce système.

§ 130. Extraction d'une substance dissoute. *L'extraction d'une substance dissoute est l'opération par laquelle on sépare une substance dissoute d'une solution à l'aide d'un autre solvant (agent d'extraction).*

Ce procédé est largement utilisé en laboratoire et dans l'industrie. On y recourt tant pour éliminer un composant indésirable que pour obtenir un composant utile dans un état plus concentré. La loi de la distribution permet de prévoir l'efficacité des différentes méthodes d'extraction.

Le coefficient de partage K caractérise la possibilité de séparer une substance dissoute par un solvant extractif dans le cas d'une solution suffisamment diluée et lorsque, les variations de la concentration du solvant étant relativement petites, on peut les négliger.

Si les particules de la substance extraite ont même dimension dans les deux solvants et qu'elles n'entrent pas en interaction chimique avec ces derniers, on recourt à la loi de la distribution pour calculer la quantité de cette substance séparée par une série d'extractions. Soit v_1 ml le volume d'une solution contenant g_0 grammes de substance à extraire et que l'on traite par v_2 ml de solvant extractif, le coefficient de partage étant $K = \frac{c_1}{c_2}$. La quantité de substance à extraire restant après une extraction unique est g_1 g. Nous avons:

$$c_1 = \frac{g_1}{v_1} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{g_0 - g_1}{v_2}$$

et, par conséquent

$$K = \frac{g_1 v_2}{v_1 (g_0 - g_1)}$$

d'où on tire, après des transformations simples :

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{K v_1}{K v_1 + v_2} \tag{X, 4}$$

En répétant l'opération d'extraction à l'aide d'un même volume v_2 ml de solvant frais, on trouve de même que la quantité de substance, qui reste en solution

après la deuxième extraction, g_2 g, est égale à

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^2$$

Dans le cas général, après n extractions effectuées à l'aide de volume égaux v_2 ml du même solvant, g_n grammes de substance restant dans la solution initiale est déterminée par la relation

$$g_n = g_0 \cdot \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n \qquad \text{(X, 5)}$$

la quantité de substance extraite $g_{ex} = g_0 - g_n$ est donc :

$$g_{ex} = g_0 \left[1 - \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n \right] \qquad \text{(X, 6)}$$

Ces relations permettent de déterminer le nombre d'extractions nécessaires pour séparer une certaine substance avec un degré de pureté donné. Elles montrent aussi que l'efficacité du procédé dépend, pour une large mesure, du déroulement du processus: *avec une quantité donnée de solvant on peut extraire beaucoup plus complètement une substance dissoute si, au lieu d'effectuer l'extraction en utilisant la totalité du solvant, on répète de nombreuses fois l'opération avec des petites quantités de solvant.*

Parallèlement au procédé d'extraction décrit, on commence à utiliser dans l'industrie des méthodes d'extraction à l'aide de solvants qui forment avec la substance à extraire des combinaisons complexes, ce qui permet de la séparer presque complètement de la solution initiale. Ces méthodes sont appliquées pour obtenir l'uranium à partir de ses minerais, pour séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission formés dans les réacteurs nucléaires, etc.

Exemple. 2 litres d'une solution aqueuse contiennent 0,02 g d'iode. Quelle quantité d'iode restera-t-il dans la solution aqueuse après son extraction par 50 ml de sulfure de carbone:

1) si l'extraction est effectuée en utilisant toute la quantité de sulfure de carbone à la fois et 2) si celle-là est effectuée à 5 reprises en utilisant 10 ml de sulfure de carbone à chaque fois?

Le coefficient de partage de l'iode est $K = \frac{c_{H_2O}}{c_{CS_2}} = 0{,}001\ 67$.

Solution. 1) La formule (X, 4) permet de déterminer qu'après l'extraction par 50 ml de sulfure de carbone, la quantité d'iode qui reste est:

$$g_1 = 0{,}02 \frac{0{,}00167 \cdot 2\,000}{0{,}00167 \cdot 2\,000 + 50} = 0{,}001\ 25 \text{ g}$$

ce qui constitue 6,3 % de la quantité initiale.

2) Si l'extraction est effectuée en cinq étapes, avec 10 ml de sulfure de carbone à la fois, il reste, d'après (X, 5):

$$g_5 = 0{,}02 \left(\frac{0{,}00167 \cdot 2\,000}{0{,}00167 \cdot 2\,000 + 10} \right)^5 = 0{,}000\ 019\ 5 \text{ g}$$

Cette quantité d'iode constitue à peu près 0,1% de la quantité initiale, c'est-à-dire qu'elle est 65 fois plus petite que dans le cas précédent.

§ 131. La formation de cristaux à partir de solutions. Diagrammes d'équilibre des systèmes simples à point eutectique. Considérons d'abord la solubilité réciproque des substances *à l'état cristallin.*

A l'état cristallin tout comme à l'état liquide, les différentes substances peuvent être soit complètement non miscibles, soit avoir une solubilité réciproque partielle (limitée), soit former des solutions solides dans lesquelles la proportion des composants est arbitraire. Dans le premier cas, le système est constitué des cristaux des différents composants, c'est-à-dire que chacun des cristaux ne contient qu'un seul composant. Dans le second cas, les cristaux de l'un, de deux ou de plusieurs composants peuvent contenir, en plus de leur substance principale, les autres composants dans des quantités qui ne peuvent dépasser leurs solubilités dans les conditions données. Dans le troisième cas, les cristaux peuvent contenir deux ou un plus grand nombre de composants dans une proportion quelconque, déterminée par la composition de la phase liquide.

La solubilité des substances à l'état cristallin est en général beaucoup plus petite que celle correspondant à l'état liquide. Aussi une miscibilité parfaite des substances données à l'état liquide ne signifie nullement qu'elles forment des solutions solides à l'état cristallin. La solubilité réciproque illimitée à l'état cristallin est un phénomène relativement rare. Habituellement, seules les substances très voisines par leur composition et la structure de leurs molécules peuvent se substituer les unes aux autres dans les cristaux dans n'importe quelle proportion, formant ainsi des solutions solides de substitution. En revanche, les solutions solides (de substitution ou d'insertion) sont très répandues, en particulier dans les systèmes métalliques, dans les limites d'une concentration faible.

L'examen du processus de cristallisation des substances à partir de solutions liquides permet de caractériser la solubilité des corps solides dans les *liquides*. La solubilité réciproque des substances à l'état cristallin peut jouer un rôle essentiel dans ces processus.

La formation de cristaux à partir de solutions commence et s'achève à des températures déterminées qui dépendent de la composition de la solution. Les diagrammes qui expriment les températures de commencement et d'achèvement de la cristallisation à l'équilibre, en fonction de la composition, sont très précieux dans l'étude des différents systèmes. On les utilise largement dans l'étude des divers alliages métalliques, des systèmes de silicate, des solutions aqueuses de sels, des différents systèmes formés de composés organiques ou autres. Ces diagrammes sont appelés *diagrammes d'équilibre* ou *diagrammes de phase* (ou *diagrammes de fusion*). On examinera au § 136 les différentes méthodes expérimentales de leur détermination. Considérons le système binaire formé des composants A et B dont les températures de fusion à l'état pur correspondent aux points t_A et t_B du diagramme (fig. 107).

Négligeons pour le moment les cas où les composants sont miscibles à l'état cristallin. Dans tous les autres systèmes, les solutions

diluées de B dans A ont une température de cristallisation commençante inférieure à t_A ; elle est d'autant plus basse que la concentration de la solution est plus grande. Par conséquent, la température de cristallisation commençante en fonction de la composition du mélange est exprimée par une certaine courbe qui part du point t_A en direction de la partie centrale du diagramme. La courbe correspondant aux températures de cristallisation commençante est appelée *courbe du liquidus* ou simplement *liquidus.*

De même, les solutions diluées de A dans B ont une température de cristallisation commençante inférieure à t_B, et cette température

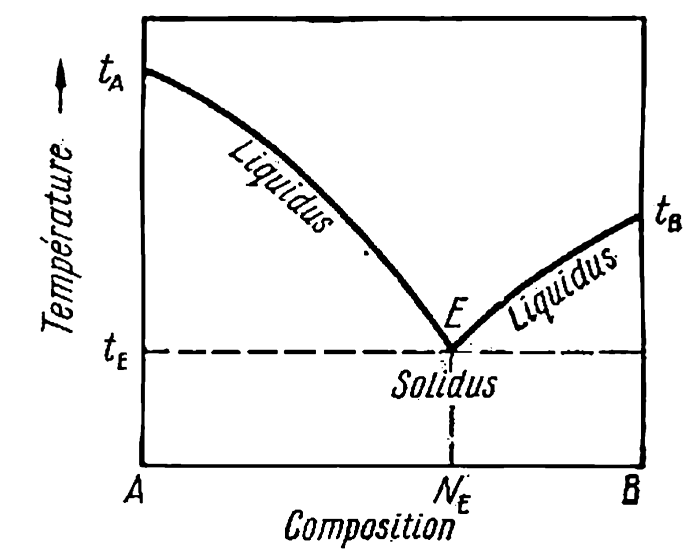


Fig. 107. Diagramme d'équilibre d'un système binaire

en fonction de la composition est représentée par une courbe du liquidus issue du point t_B et s'abaissant vers la partie centrale du diagramme. Dans les cas les plus simples, cette dépendance se conserve aussi pour des solutions plus concentrées, et le diagramme en entier est constitué par les deux courbes du liquidus qui se coupent en un certain point (cf. fig. 107).

Le point d'intersection E des deux liquidus (fig. 107) s'appelle *point eutectique.* Il est déterminé par la *température eutectique* t_E et par la *composition eutectique* N_E.

La ligne correspondant aux températures de cristallisation finissante (solidification complète) s'appelle *courbe du solidus* ou simplement *solidus.* On voit fig. 107 qu'elle est représentée par l'isotherme t_E.

La courbe de gauche (fig. 107) représente l'équilibre entre les cristaux du composant A et les solutions de différentes compositions. Elle exprime la relation entre la température de cristallisation commençante du composant A et sa concentration dans la solution (et aussi la variation de la solubilité de A dans ces solutions en fonction de la température). La courbe de droite caractérise d'une façon analogue l'équilibre entre les solutions de différentes compositions et les cristaux purs du composant B. *Le point eutectique corres-*

pond à l'équilibre entre la solution liquide (fondue) et les deux phases cristallines. Un tel équilibre est dit *équilibre eutectique.* La solution liquide correspondante, en équilibre avec ces deux phases, s'appelle *eutectique*; le même terme désigne aussi le produit solide (alliage) formé par la cristallisation de cette solution et qui a, par conséquent,

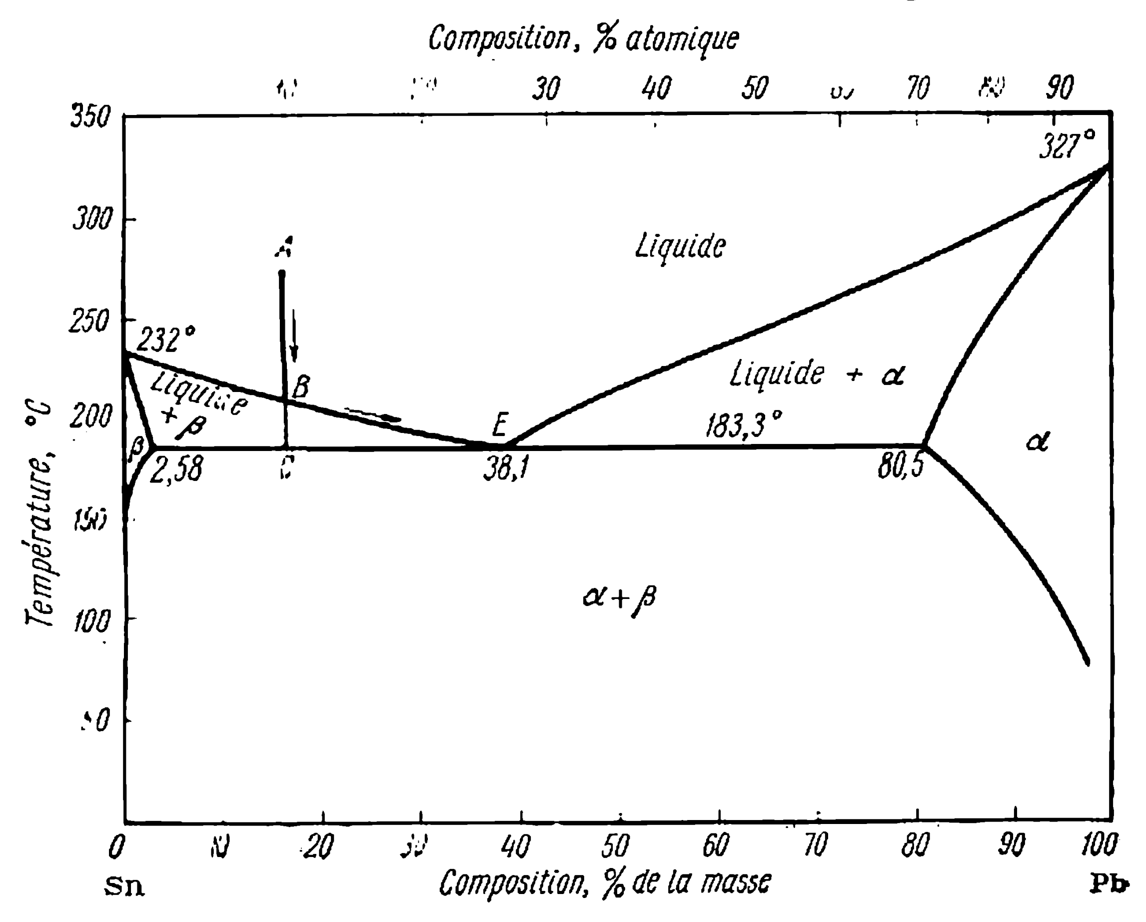


Fig. 108. Diagramme d'équilibre du système étain-plomb

la composition eutectique. La solution liquide s'appelle *eutectique liquide* et l'alliage solide *eutectique solide.*

Examinons comment s'effectue le processus de solidification de la solution dans un système où les composants ont une certaine solubilité réciproque. Considérons par exemple un système constitué de deux métaux, l'étain et le plomb; le diagramme d'équilibre de ce système est représenté fig. 108. Les régions α et β correspondent à l'existence de solutions solides, respectivement de l'étain dans le plomb (α) et du plomb dans l'étain (β).

Les variations peu importantes de la pression n'influent pratiquement pas sur l'état du système; aussi en appliquant la règle des phases et en déterminant la variance conventionnelle du système, on peut recourir à la relation

$$C_{\text{conv}} = K - \Phi + 1$$

Ainsi, l'alliage liquide (une seule phase) a une *variance conventionnelle* égale à 2. Il est possible de faire varier indépendamment sa composition et sa température (dans les limites correspondantes).

Soit un alliage dans lequel le pourcentage pondéral du plomb est 17 et le pourcentage atomique 10. Supposons qu'il se trouve, à l'état initial, à une température plus haute que la température de fusion de l'étain, c'est-à-dire dans l'état représenté par le point A par exemple. Son refroidissement est indiqué sur notre diagramme par la droite verticale AB ; de plus, il ne se produit aucune modification dans l'état du liquide à 232 °C; ce n'est que lorsque la température s'abaisse à 208 °C que des cristaux d'étain contenant une petite quantité (environ 2 %) de plomb dissous commencent à se séparer du liquide en fusion. Le système devient biphasé et, par conséquent, *conventionnellement monovariant* ($C_{\text{conv}} = 1$). La séparation des cristaux d'étain se poursuivra avec la diminution de la température. Il en résulte que l'alliage fondu restant devient de plus en plus riche en plomb et à mesure que son taux augmente, la température de formation des cristaux d'étain baisse. Les états du système biphasé sont représentés par les points de la droite BC, et les états du liquide en fusion par les points correspondants de la courbe BE, ainsi que l'indiquent les flèches. Le processus se déroulera tant que la température n'atteindra pas la température eutectique et que des cristaux de plomb contenant 19,5 % d'étain dissous commenceront à se former. Le système deviendra donc triphasé et, par conséquent, il sera *conventionnellement invariant* ($C_{\text{conv}} = 0$). La température restera constante tant que tout le système ne se sera pas solidifié. Ainsi, le processus de solidification d'un alliage ne se déroule pas à une température déterminée mais dans un certain intervalle de températures allant de la température de cristallisation commençante jusqu'à la température eutectique. Quelle que soit la composition de ce système, la température eutectique (183,3 °C) est la température de solidification finissante. Sur le diagramme fig. 108, le solidus est représenté, dans la partie centrale, par l'isotherme 183,3 °C; dans les deux régions où les solutions sont plus diluées, il est représenté par les courbes reliant cette isotherme aux points correspondant aux températures de fusion des composants purs.

L'intervalle de températures dans lequel s'effectue la solidification du mélange fondu est d'autant plus petit que la composition du mélange est voisine de la composition eutectique. La solidification d'un alliage dont la composition est rigoureusement eutectique s'effectue à température constante, tout comme celle de substances pures.

En étudiant la structure de l'alliage solide dont nous avons examiné la formation, on peut établir qu'il contient des cristaux d'étain relativement grands (contenant une faible quantité de plomb

dissous) et que ces cristaux croissent progressivement lors de la variation de l'état du système le long de la courbe *BE*. Ces cristaux sont disséminés dans l'eutectique solide constitué de petits cristaux d'étain et de petits cristaux de plomb (ou plus précisément des cristaux des solutions solides correspondantes) qui se séparent à la température eutectique. Dans un système donné, l'alliage eutectique a une structure plus homogène que les alliages d'une autre composition.

Les diagrammes d'équilibre sont utilisés non seulement dans l'étude des systèmes métalliques mais aussi dans celle des autres

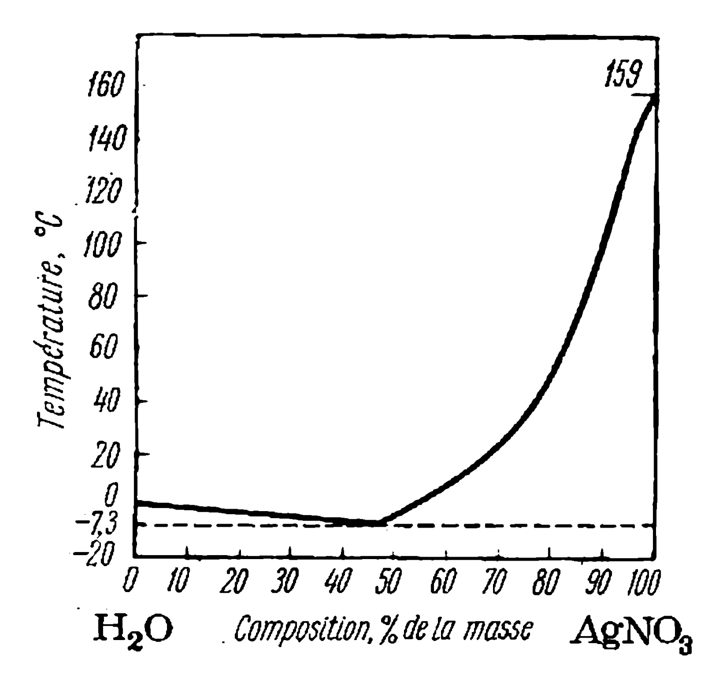


Fig. 109. Diagramme d'équilibre du système eau-nitrate d'argent

systèmes. La fig. 109, par exemple, représente le diagramme d'équilibre du système simple H_2O-$AgNO_3$ doué d'un point eutectique. Dans ce système, la courbe de droite figure la solubilité de $AgNO_3$ dans l'eau aux diverses températures, tandis que la courbe de gauche représente la température de cristallisation commençante en fonction de la concentration de la solution. Dans les systèmes constitués d'eau et de sel, le point eutectique s'appelle aussi *point cryohydratique*, et le produit de solidification d'une solution de cette composition est appelé *cryohydrate* *.

Dans toutes les solutions dont la composition est représentée à gauche du point cryohydratique, c'est-à-dire qui contiennent

* Il faut souligner la différence entre un *cryohydrate* et un *hydrate cristallisé* ; dans le premier cas, nous avons un système solide constitué de cristaux d'eau et de cristaux de sel, tandis que dans le second, chacun des cristaux contient du sel et de l'eau chimiquement liés entre eux.

La pression de la vapeur d'eau en équilibre au-dessus d'un cryohydrate est égale à la pression de vapeur saturée de la glace à la même température ; elle est plus basse dans le cas d'un hydrate cristallisé.

moins de sel, la glace est la première à se séparer avec l'abaissement de la température et ce n'est que lorsque la température cryohydratique est atteinte que les deux composants cristallisent. Si la concentration du sel dans la solution est plus grande que sa concentration dans le cryohydrate, ce sont les cristaux de sel qui se sépareront d'abord avec l'abaissement de la température et ce n'est que lorsque la température cryohydratique sera atteinte que les deux composants cristalliseront.

Les considérations précédentes montrent que dans les systèmes de ce type lors du refroidissement d'une substance liquide qui ne contient qu'une petite quantité d'impuretés dissoutes, cette substance se séparera d'abord à l'état

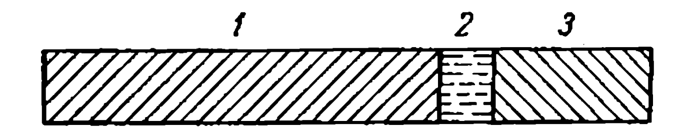


Fig. 110. Cristallisation du germanium lors de la fusion de zone (schéma): 1 —produit de départ ; 2 — liquide fondu ; 3 — produit épuré

pur, tandis que les impuretés se concentreront dans le mélange fondu. Ces considérations sont valables pour presque tous les autres systèmes (à l'exception des cas où on assiste à la formation des solutions solides, § 133). Ceci avait permis d'élaborer des procédés de purification des substances par cristallisation fractionnée ou cristallisation à étapes. De nos jours, la méthode dite *de fusion de zone* est largement utilisée; elle permet d'atteindre un degré de pureté très élevé. La substance, par exemple du germanium métallique déjà bien purifié par les méthodes classiques, est placée dans une nacelle que l'on déplace à une vitesse déterminée à travers une étroite zone de chauffage où le germanium est fondu. La région dans laquelle le germanium est fondu est lentement déplacée de l'une des extrémités de la nacelle à l'autre (fig. 110). Les impuretés qui se trouvent dans le germanium de départ se concentrent dans la phase liquide et se rassemblent à l'extrémité du lingot qui cristallise en dernier. En répétant cette opération plusieurs fois, on parvient à obtenir du germanium pur contenant en moyenne 1 atome d'impureté pour 100 000 000 d'atomes de germanium.

§ 132. Systèmes dont les composants forment des combinaisons entre eux. Les composés formés par les composants peuvent avoir différentes stabilités; leurs températures de fusion ou de décomposition peuvent se distinguer à différents degrés des températures de fusion des composants. Dans de nombreux systèmes, il se forme non pas un mais deux, trois ou un plus grand nombre de composés.

La fig. 111 représente le diagramme d'équilibre du système magnésium-étain, dans lequel l'étain et le magnésium forment un composé contenant 33 at. % d'étain (70,93 % en poids) et dont la formule est Mg_2Sn. Ce composé fond à 778 °C, c'est-à-dire à une température plus haute que les températures de fusion du magnésium pur (650 °C) et de l'étain pur (232 °C). Il apparaît aussi dans ce système des solutions solides de l'étain dans le magnésium (phase α).

On peut distinguer deux parties du diagramme d'équilibre du système magnésium-étain : 1) le diagramme du système Mg-Mg_2Sn doué d'un point eutectique correspondant à une température de 561 °C et à une composition de 36,4 % en poids de Sn et de 63,6 % en poids de Mg et 2) le diagramme du système Mg_2Sn-Sn dont le point

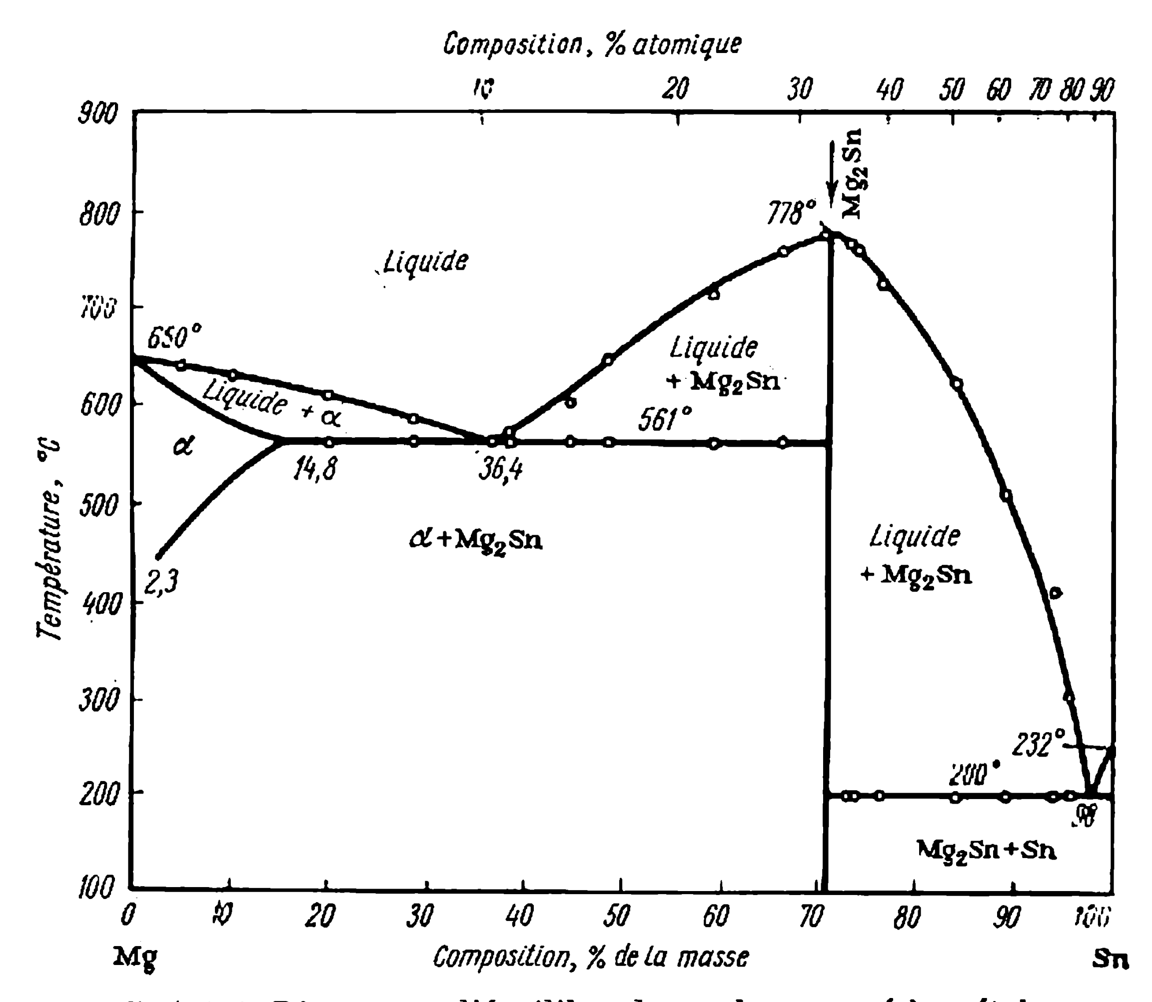


Fig. 111. Diagramme d'équilibre du système magnésium-étain

eutectique correspond à une température de 200 °C et à une composition de 98 % d'étain et de 2 % de magnésium. La particularité essentielle de ces systèmes est que toutes les solutions solides qui contiennent moins de 70,93 % d'étain ne contiennent pas ses cristaux, et qu'elles sont constituées de cristaux de magnésium (plus précisément, de solutions solides de l'étain dans le magnésium) et de cristaux de Mg_2Sn ; les alliages contenant plus de 70,93 % d'étain ne contiennent pas de cristaux de magnésium, ils sont constitués de cristaux d'étain et de cristaux de ce même composé Mg_2Sn. De tels composés se forment assez souvent dans les divers systèmes. Dans les systèmes constitués d'eau et de sel, ce sont les hydrates cristallisés des sels.

Dans les cas où le composé est moins stable et se dissocie en partie, le maximum de la température qui lui correspond est moins prononcé ; pour les composés peu stables, ce maximum ne peut se manifester que par une simple déformation de la courbe du liquidus sans formation d'eutectique.

En général, la formation de composés est plus facile à l'état cristallin qu'à l'état liquide. Si les composants d'une solution liquide se combinent, ce composé se formera d'habitude aussi quand ils seront à l'état cristallin.

§ 133. Systèmes dont les composants forment des cristaux mixtes (solutions solides) en toute proportion. Le système or-argent constitue un exemple de ces systèmes. La fig. 112 montre que le diagramme d'équilibre de ce système est différent de ceux que nous

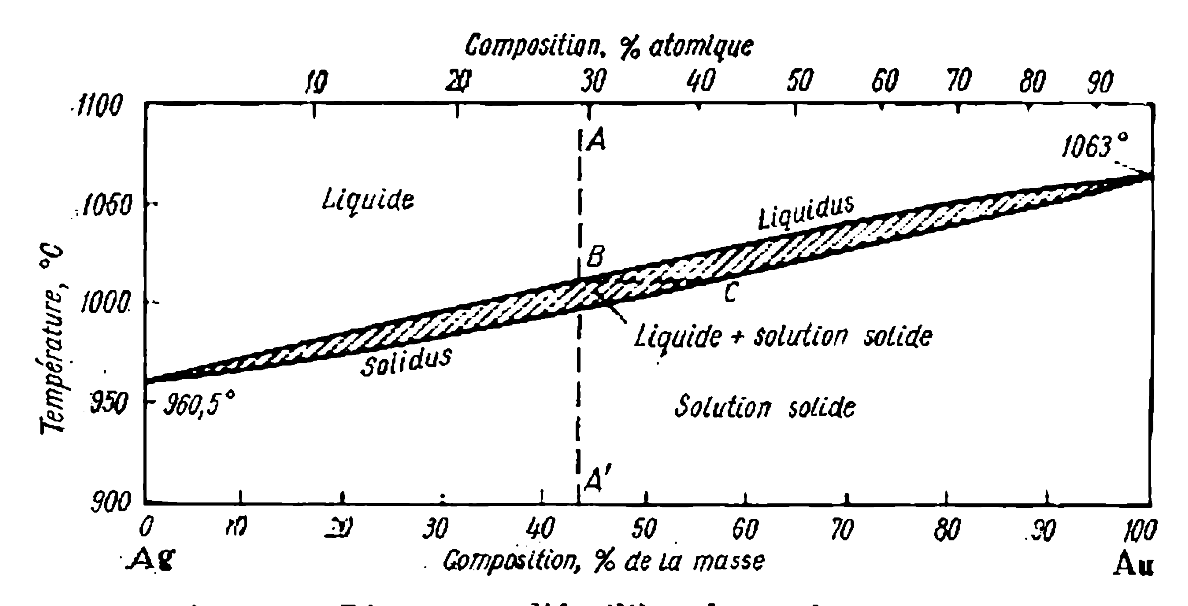


Fig. 112. Diagramme d'équilibre du système argent-or

avons considérés jusqu'ici. Le point eutectique est absent et les courbes du liquidus et du solidus régulières relient les températures de fusion des composants. La détermination de la composition des cristaux qui se séparent révèle qu'ils contiennent toujours les deux composants. La proportion des composants dépend de la composition de l'alliage fondu, de plus, la proportion d'or (composant le moins fusible) dans les cristaux est plus grande que dans l'alliage fondu dont ils se séparent. La courbe du solidus caractérise la composition des cristaux qui se forment à différentes températures et qui, par conséquent, sont en équilibre avec le liquide dont la composition, à cette température, est donnée par la courbe du liquidus. Dans ce cas, l'expérience conduit aux mêmes courbes en forme de lentille que celles de la fig. 98.

Examinons le processus de solidification en bain de fusion dont la composition correspond par exemple au point A. Le refroidissement du liquide est représenté, avant le début de la cristallisation, par la droite verticale AB. L'intersection de celle-ci avec la courbe du liquidus correspond au début de la séparation des cristaux; ces cristaux sont plus riches en or que la matière fondue. Cette teneur est représentée par le point C du solidus. L'alliage liquide s'enrichit en argent. A mesure que la température baisse, la teneur en argent des cristaux augmente. Néanmoins, celle-ci sera toujours plus petite que celle de la phase liquide en équilibre avec les cristaux d'une composition donnée.

Si le processus se déroule assez lentement pour que les cristaux qui se forment en premier reviennent en équilibre avec l'alliage de nouvelle composition, en changeant leurs propres compositions, à la fin de la solidification, tous les cristaux auront une composition identique à la composition initiale ($A' = A$). Toutefois, la diffusion s'effectue très lentement dans les cristaux. Aussi, en pratique, les cristaux qui se sont séparés les premiers ne reviennent pas en équilibre avec le mélange fondu qui s'enrichit de plus en plus en argent, et la solidification complète ne se produit qu'à la température de fusion de l'argent pur ou à une température voisine (qui dépend de la vitesse de refroidissement).

Les *cristaux mixtes* (*solutions solides*) *sont des phases solides de composition variable* puisque cette dernière peut varier sans détruire l'homogénéité. Il est possible de passer progressivement des cristaux d'or pur à des cristaux d'argent pur en remplaçant dans les premiers des atomes d'or par des atomes d'argent.

Il est rare que des cristaux mixtes se forment dans un intervalle de compositions aussi large (de 0 à 100 %). Seules des substances très proches les unes des autres par leurs compositions chimiques, leurs structures cristallines, la constitution et les dimensions de leurs ions ou de leurs molécules peuvent avoir cette propriété.

Dans ces cas, la substitution des particules d'une sorte formant un réseau cristallin aux particules d'une autre sorte peut ne pas provoquer dans le cristal de tension notable qui pourrait mener à sa décomposition en deux cristaux différents. Dans notre exemple, l'argent et l'or appartiennent au même sous-groupe du système périodique et leurs caractéristiques cristallographiques, ainsi que leurs rayons ioniques sont très voisins. Les systèmes NaCl-NaBr, Al_2O_3-Cr_2O_3, H_2O-D_2O se rattachent aussi à de tels systèmes.

§ 134*. Les systèmes complexes. Le système CaO-SiO_2. Les diverses causes qui compliquent les diagrammes d'équilibre de beaucoup de systèmes (§§ 132-133) peuvent se manifester simultanément dans un seul système. Citons par exemple le système CaO-SiO_2, qui a une grande importance dans la production des matériaux siliceux (principaux types de ciment, de verre, de céramique, etc.).

Le diagramme d'équilibre de ce système est représenté fig. 113. Il se forme entre CaO et SiO_2 plusieurs composés: CaO·SiO_2, 3CaO·2SiO_2, 2CaO·SiO_2 et 3CaO·SiO_2. Le plus stable est 2CaO·SiO_2, dont le point de fusion est situé

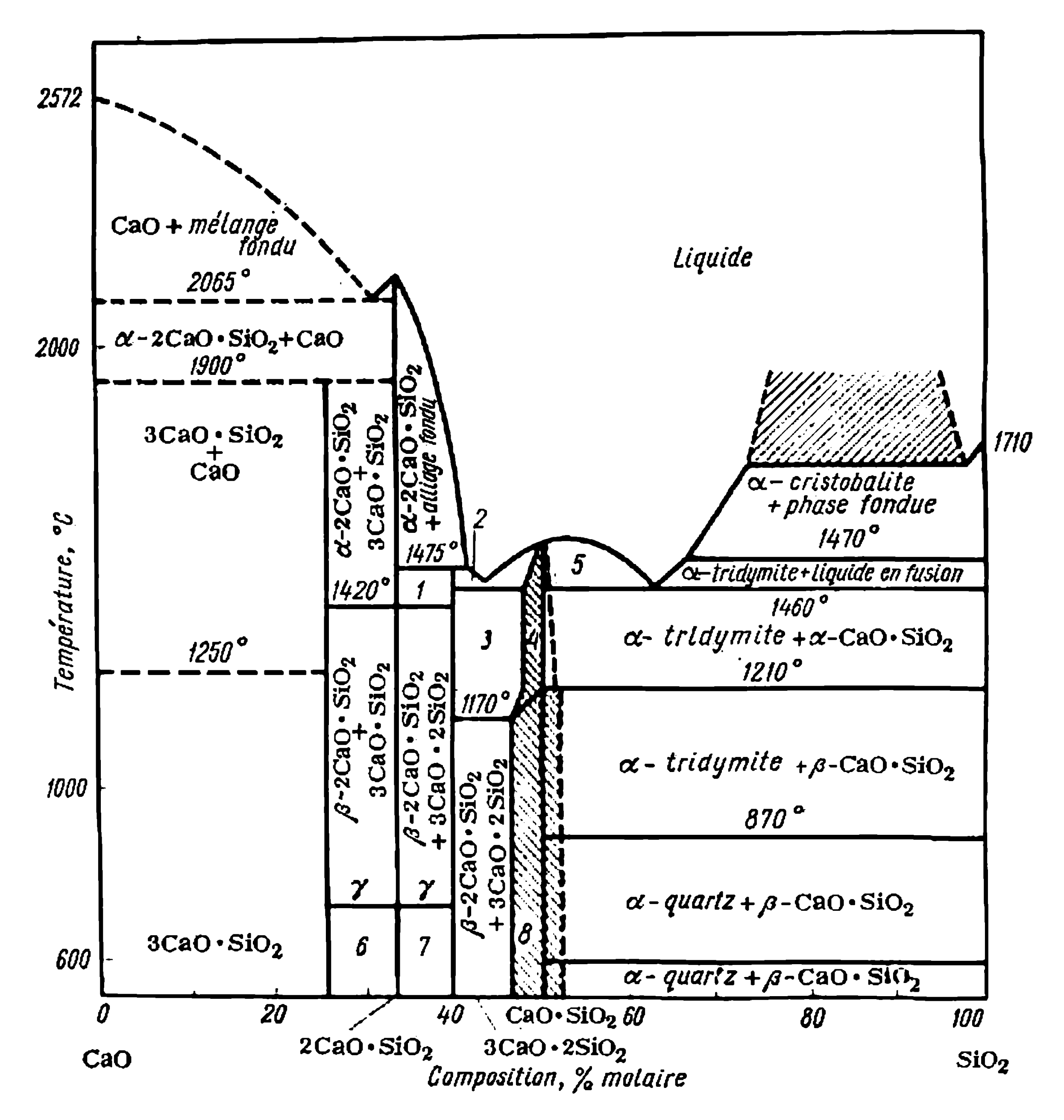


Fig. 113. Diagramme d'équilibre du système CaO-SiO_2 (schéma): *1* — α-2CaO·SiO_2 + 3CaO·2SiO_2; *2* — 3CaO·2SiO_2 + mélange fondu ; *3* — α-CaO·SiO_2 + + 3CaO·SiO_2; *4* — α-CaO·SiO_2 + cristaux mixtes ; *5* — α-CaO·SiO_2 + alliage fondu ; *6* — 2CaO·SiO_2 + 3CaO·SiO_2 ; *7* — 2CaO·SiO_2 + 3CaO·2SiO_2 ; *8* — β-CaO·SiO_2 + + cristaux mixtes

à un maximum assez aigu. CaO·SiO_2 est beaucoup moins stable, il se dissocie partiellement à sa température de fusion et son maximum est aplati. 3CaO·SiO_2 se décompose sans fondre, à 1 900 °C, en 2CaO·SiO_2 et CaO.

Le système a trois points eutectiques. Dans un intervalle de composition peu important, il se forme dans le système des solutions solides: CaO·SiO_2

est apte à les former avec $3CaO_2 \cdot SiO_2$, ainsi qu'avec SiO_2, en en dissolvant des quantités variables (environ 2 %). Il existe aussi dans ce système une région de séparation de la phase liquide lorsque la teneur en SiO_2 est forte; de plus, à 1 698 °C, la teneur en SiO_2 correspond, dans les couches liquides en équilibre, à 74 et à 99,4% en poids.

Par ailleurs, SiO_2 ainsi que $2CaO \cdot SiO_2$ sont susceptibles de transformations polymorphes.

§ 135*. Les systèmes ternaires. Le plus souvent, on a affaire en pratique à des systèmes ayant non pas deux mais un plus grand nombre de composants; c'est le cas notamment des alliages métalliques, des systèmes de silicate, des systèmes eau-sels, etc. Arrêtons-nous brièvement aux diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires. Pour exprimer la composition d'un système ternaire, recourons de nouveau au triangle équilatéral (§ 128). Portons la température sur des axes perpendiculaires à la surface du triangle et construisons dessus, sous forme d'un prisme triangulaire, la *figure physico-chimique* ou le *modèle physico-chimique* de l'état. Chacune des faces de ce prisme représente le diagramme d'équilibre d'un système binaire correspondant, les points à l'intérieur représentent les systèmes ternaires dont les composants sont en diverses proportions.

Examinons seulement le cas simple où il ne se forme ni composé ni solution solide, et où il n'y a pas de séparation dans la phase liquide. La fig. 114 représente l'aspect du diagramme spatial du système Bi-Sn-Pb. (Pour simplifier, admettons qu'il ne se forme pas du tout de solution solide dans ce système.) La face gauche du prisme figure le diagramme du système binaire Bi-Sn dont le point eutectique est l_1; la face droite représente le diagramme du système Sn-Pb à point eutectique l_2, tandis que la face arrière est relative au système Bi-Pb dont le point eutectique est l_3.

Le système ternaire du type considéré possède un *point eutectique triple* l_4, qui correspond à la composition de l'alliage le plus fusible; sa température de fusion est de 96 °C et il contient 52,5 % de Bi, 32 % de Pb et 15,5 % de Sn. Les surfaces $\mathrm{Bi}l_3l_4l_1$, $\mathrm{Pb}l_2l_4l_3$ et $\mathrm{Sn}l_1l_4l_2$ sont les surfaces du liquidus, elles montrent lequel des composants de l'alliage et à quelle température commence à cristalliser à partir de la phase liquide de telle ou telle composition.

La surface $\mathrm{Bi}l_3l_4l_1$ est la région de cristallisation du bismuth, la surface $\mathrm{Pb}l_2l_4l_3$ celle du plomb, et $\mathrm{Sn}l_1l_4l_2$ celle de l'étain.

Il est souvent plus commode d'examiner la projection d'un tel diagramme sur la base: pour le système considéré cette projection est représentée fig. 114; on la retrouve sous la forme d'un diagramme triangulaire, fig. 115. Les points analogues sont marqués par les mêmes lettres sur les deux figures.

Etudions la cristallisation d'un alliage quelconque. Soit le point *A* représentant la composition de l'alliage fondu initial. Lorsque cet alliage se refroidit et que sa température atteint 217 °C, des cristaux de bismuth commencent à s'en séparer. La composition de l'alliage restant varie en conséquence, mais de façon telle que le rapport des taux d'étain et de plomb reste constant. Le point représentatif de la composition se déplace donc le long de la ligne *AE*, puisque tous les points d'une droite quelconque passant par un sommet du triangle correspondent à une proportion constante des deux autres composants. Le déplacement le long de cette droite correspond au passage à la composition représentée par le point *E*, situé sur la ligne *CF* (*ligne de seconde séparation*), le long de laquelle le liquide est en équilibre à la fois avec les cristaux de bismuth et d'étain.

Si le système continue à se refroidir, les deux composants cristallisent jusqu'à ce que le point eutectique triple soit atteint. Les compositions des liquides en fusion restants sont exprimées par les points correspondants de la ligne entre *E* et *F*. La solidification complète de l'alliage se produira à la tempé-

rature eutectique par suite de la cristallisation simultanée de ses trois composants.

Appliquons la règle des phases à ce système ternaire, et compte tenu de ce que les variations habituelles de la pression n'ont qu'une influence insignifiante sur les propriétés des alliages, utilisons l'équation: $C_{\text{conv}} = K - \Phi + 1$ et déterminons la variance conventionnelle du système.

Lorsque les cristaux d'un composant seulement sont en équilibre avec le mélange fondu (l'état de celui-ci est représenté par les points des surfaces $\text{Bi}l_3l_4l_1$, $\text{Pb}l_2l_4l_3$, $\text{Sn}l_1l_4l_2$), le système est biphasé (on suppose qu'il n'y a pas de vapeur) et *conventionnellement divariant* ($C_{\text{conv}} = 2$). Deux quelconques

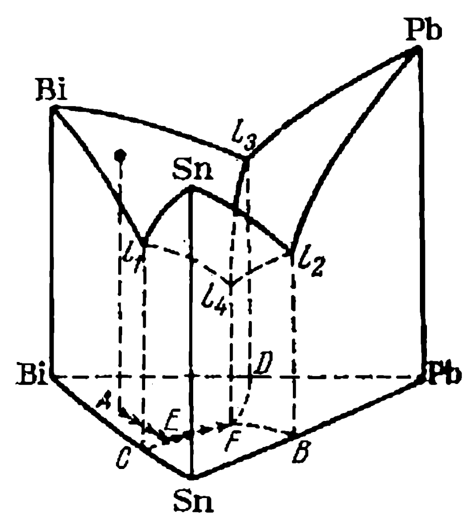


Fig. 114. Diagramme spatial d'équilibre d'un système ternaire simple

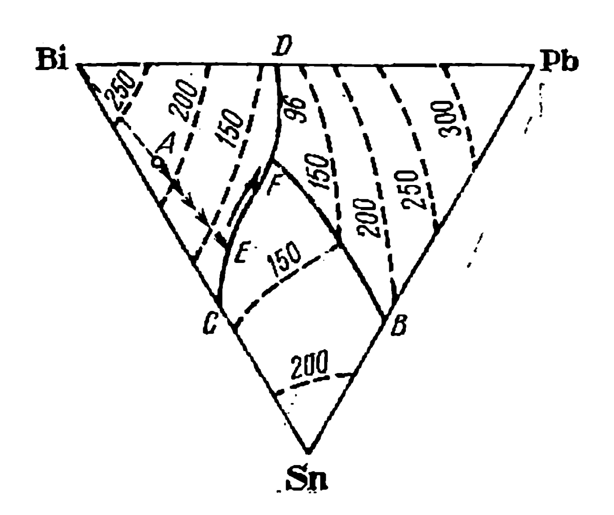


Fig. 115. Diagramme triangulaire d'équilibre d'un système ternaire simple

des trois variables qui déterminent l'état du système sont indépendantes; ce sont les températures et les concentrations de deux composants.

Lorsque les cristaux de deux composants sont en équilibre avec la phase liquide (son état est alors représenté par les lignes de seconde séparation), le système est triphasé et *conventionnellement monovariant* ($C_{\text{conv}} = 1$). Le long de ces lignes, on ne peut faire varier indépendamment que la concentration de l'un des composants ou la température. Lorsqu'enfin la phase liquide est en équilibre avec les cristaux des trois composants (*point eutectique triple*), le système est constitué de quatre phases (trois phases cristallines et une phase liquide); il est *conventionnellement invariant* ($C_{\text{conv}} = 0$). On ne peut faire varier aucun des facteurs déterminant l'état du système sans provoquer par là la disparition d'au moins une des phases.

Toutes les complications des diagrammes d'équilibre que nous avons rencontrées dans l'étude des systèmes binaires jouent le même rôle dans le cas des systèmes ternaires.

§ 136. L'analyse thermique. On connaît plusieurs méthodes pour déterminer les équilibres entre les phases cristallines et la phase liquide. Nous ne nous arrêterons qu'à l'une d'elles: la méthode de l'*analyse thermique*, et nous examinerons ses deux variantes.

Dans le cas des systèmes constitués de composants transparents à des températures ni trop basses ni trop élevées, la méthode fondée

sur l'observation visuelle de la solution peut être considérée comme la plus simple et suffisamment précise. En faisant varier (dans un sens ou dans un autre) la température d'une solution de concentration connue, on détermine la température à laquelle les cristaux se déposent et la température à laquelle ils se dissolvent. En perfectionnant quelque peu cette méthode, on peut réaliser une coïncidence de ces températures à 0,1° près.

Si le système contient des substances opaques ou fusibles à de hautes températures, de telles observations sont irréalisables, et la possibilité de recourir à une autre forme de l'analyse thermique est alors très précieuse. Elle est fondée sur l'observation de la variation de la température du système lors de son échauffement ou de son refroidissement régulier.

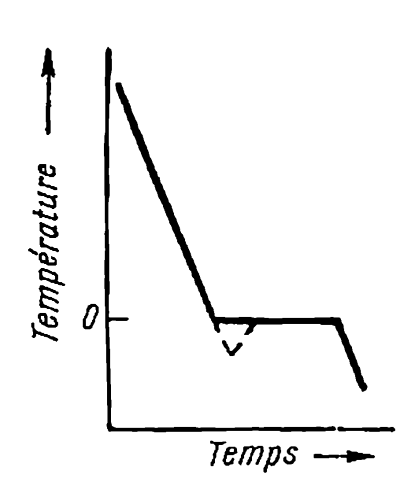


Fig. 116. Courbe de refroidissement de l'eau

L'expérience montre (on peut d'ailleurs l'établir théoriquement) que lors d'un refroidissement régulier d'un système dans lequel il ne se produit pas de transformation de phase (les réactions chimiques étant exclues), la température varie, elle aussi, de façon régulière.

Plaçons un corps chauffé (par exemple un lingot de cuivre) dans des conditions de refroidissement naturel (régulier) et mesurons les variations de sa température. Si nous portons les résultats des mesures sur un diagramme qui exprime la température en fonction du temps, nous obtiendrons une courbe monotone. S'il se produit dans cet intervalle de températures une transformation de phase, la courbe obtenue sera profondément différente. Ainsi, l'observation du refroidissement naturel de l'eau (fig. 116) révèle que la baisse de la température ne se produit régulièrement que jusqu'à 0 °C. Lorsque cette température est atteinte (on peut éviter la surfusion de l'eau en introduisant un petit morceau de glace par exemple), l'eau liquide se transforme en glace.

La chaleur dégagée par la congélation de l'eau compense la perte de chaleur due au refroidissement, si bien que la température reste constante tant que toute l'eau ne s'est pas transformée en glace. Ce n'est qu'après qu'un refroidissement ultérieur entraîne un abaissement de la température; de plus, les capacités calorifiques de l'eau liquide et de la glace étant différentes, la vitesse de l'abaissement de la température et donc la pente de la courbe seront différentes. Les courbes *A* et *B* (fig. 117) relatives à un cas semblable ont des segments nettement horizontaux. On observe des courbes de cette forme lors des autres transformations de phase des subs-

tances pures; elles ont des segments horizontaux plus ou moins grands en fonction de l'effet thermique de la transformation considérée, de la quantité de la substance et de la vitesse de refroidissement.

Les courbes qui expriment la température du système en fonction du temps lors de son refroidissement s'appellent *courbes de refroidissement*. Quand le processus se déroule dans le sens opposé (c'est-à-dire quand on échauffe le système) elles sont dites *courbes d'échauffement*.

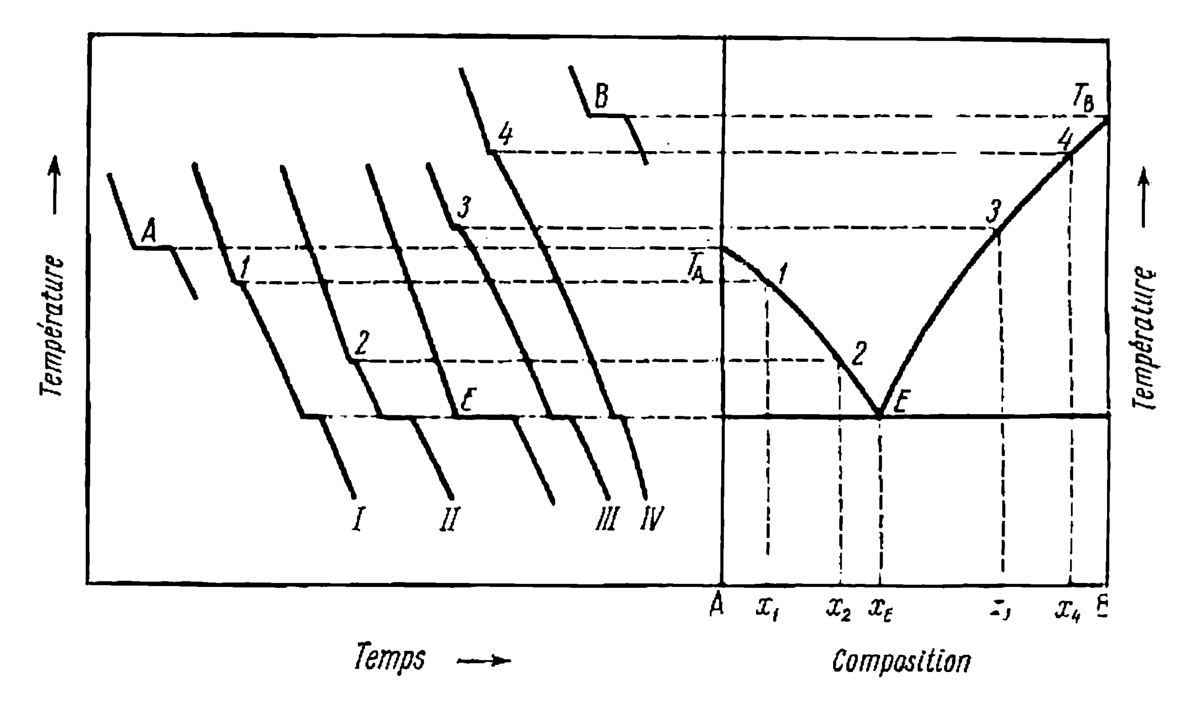


Fig. 117. Construction du diagramme de fusion à partir des courbes de refroidissement

Pour étudier le diagramme d'équilibre du système constitué des composants A et B, on détermine les courbes de refroidissement des alliages de différentes compositions et celles des composants purs. La fig. 117 représente les courbes ainsi obtenues. Les courbes de refroidissement des composants purs ont des segments horizontaux correspondant aux températures de fusion, ailleurs elles révèlent une variation monotone de la température en fonction du temps. Les courbes de refroidissement des solutions sont plus complexes.

Considérons par exemple la courbe *I*, relative au refroidissement d'un alliage fondu contenant x_1 parties du composant B. La température baisse régulièrement jusqu'au point *1*. Puis, la cristallisation accompagnée d'un dégagement de chaleur ralentit la variation de la température et, par conséquent, diminue la pente de la courbe sans donner lieu, toutefois, à un palier horizontal. Celui-ci se forme lorsque la température eutectique est atteinte puisque les deux

composants cristallisent en même temps et que la température reste constante. L'abaissement ultérieur de la température sera de nouveau régulier (en général jusqu'à une autre transformation de phase). Les courbes relatives à des systèmes en fusion d'une autre composition (x_2, x_3, x_4) ont une forme semblable, à l'exception toutefois de la courbe du mélange eutectique E qui cristallise à une température constante et donne lieu, tout comme les composants purs, à une courbe de refroidissement monotone dotée d'un segment horizontal pour la température eutectique. Après avoir déterminé les courbes de refroidissement pour des alliages en fusion de diverses compositions, on peut construire le diagramme d'équilibre (fig. 117). Ainsi, nous avons exposé les principes de cette méthode d'analyse thermique.

La détermination du diagramme d'équilibre est un travail très méticuleux et très difficile. Néanmoins, la grande valeur des résultats ainsi obtenus justifie pleinement les efforts dépensés. Kournakov a formulé les principes de la géométrie des diagrammes chimiques. Il a montré qu'à côté des composés à composition constante, ceux de composition variable étaient très importants dans les solutions. Roozeboom a appliqué (1895-1901) la théorie des phases à l'étude des diagrammes d'équilibre.

Dans le cas de systèmes métalliques ou autres, les diagrammes d'équilibre permettent de juger de la structure interne des alliages, de la formation de combinaisons entre les composants, de leurs compositions, de la formation de cristaux mixtes et de beaucoup d'autres particularités de la structure des alliages. Les diagrammes d'équilibre sont utiles non seulement pour étudier la structure interne, mais aussi pour déterminer les méthodes les plus avantageuses d'obtention des composants purs et des divers matériaux.

CHAPITRE XI

LES PHÉNOMÈNES DE SURFACE

§ 137. Introduction. Les molécules des régions intérieures d'un corps sont l'objet de la part des autres molécules d'une attraction égale, en moyenne, dans toutes les directions, celles de la couche superficielle (fig. 118) subissent des attractions différentes de la

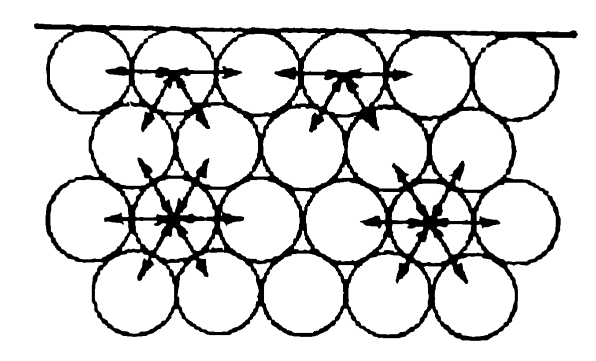


Fig. 118. Couche superficielle d'un liquide

part des couches internes et du milieu adjacent à la couche superficielle. Ainsi, sur la surface de séparation liquide-air, les molécules du liquide de la couche superficielle subissent une attraction plus forte des molécules internes du liquide que des molécules du gaz. Aussi les propriétés des couches superficielles d'une substance se distinguent-elles toujours de celles de ses parties internes. Mais ces propriétés superficielles ont aussi une influence sur les autres propriétés du corps. Lorsque la superficie d'un corps est peu importante, cette influence se manifeste faiblement. Mais à mesure que cette surface augmente par suite d'une élévation du degré de dispersion du corps (degré de fractionnement) ou de l'accroissement de sa porosité, l'action des propriétés superficielles devient de plus en plus notable ; elle est importante lorsque le corps possède une surface très étendue.

La surface totale des particules d'une substance augmente très sensiblement lors de sa division. Le *Tableau 30* rassemble les résultats des calculs de la surface totale des particules obtenues en fractionnant un cube de 1 cm d'arête en cubes de plus petites dimensions. Ainsi, lorsque la division aboutit à des cubes de 10^{-7} cm d'arête (on rencontre des particules aussi petites dans certains systèmes colloïdaux), cette surface atteint 6 000 m², c'est-à-dire 0,6 ha.

Tableau 30

Augmentation du nombre de particules et accroissement de la superficie totale de ces dernières (cm²) lors d'un fractionnement progressif

Longueur de l'arête cm	Nombre de particules	Surface totale des particules cm^2	Exemple de système possédant les particules de cette dimension
1	1	6	
10^{-1}	10^3	$6 \cdot 10$	
10^{-2}	10^6	$6 \cdot 10^2$	Particule de graisse dans le lait
10^{-3}	10^9	$6 \cdot 10^3$	
10^{-4} ($= 1\mu$)	10^{12}	$6 \cdot 10^4$	
10^{-5}	10^{15}	$6 \cdot 10^5$	Sol de gomme-goutte
10^{-6}	10^{18}	$6 \cdot 10^6$	Sol d'or
10^{-7} ($= m\mu$)	10^{21}	$6 \cdot 10^7$ (6 000 m^2)	Sol d'or hautement dispersé

Les particularités des couches superficielles se manifestent, dans une mesure ou dans une autre, sur n'importe quelle surface de séparation de deux phases. Dans les systèmes à composant unique, on les observe sur la surface de séparation liquide-vapeur, solide-vapeur, plus faiblement sur la surface de séparation solide-liquide et enfin, très atténuées, à la limite des différentes modifications cristallines.

Ces particularités sont conditionnées, dans les systèmes à un composant, par la différence des concentrations de la substance suivant les diverses phases et, dans certains cas, par la plus ou moins grande régularité de l'orientation des molécules de la couche superficielle. Dans les systèmes comprenant plus d'un composant, la composition de la couche superficielle est différente de celle des régions internes des phases.

§ 138. La tension superficielle. Les particularités des conditions d'existence des molécules de la couche superficielle expliquent le fait qu'il soit nécessaire de fournir du travail pour augmenter la surface d'un corps. La grandeur de ce travail rapportée à cm^2 de surface est appelée *tension superficielle.*

On sait que lorsqu'on ajoute une certaine quantité d'un liquide à un autre liquide (les liquides sont non miscibles, mais leur densité est la même, ce qui supprime l'action perturbatrice de la pesanteur), ce liquide prend la forme d'une sphère sous l'action des forces de tension superficielle qui tendent toujours à réduire la surface. Plus la quantité de liquide ajouté est petite, plus cet effet se fait sentir, puisque avec la diminution des dimensions d'une sphère,

son volume et, par conséquent, sa masse décroissent plus vite que sa surface. (Le volume d'une sphère est proportionnel à la troisième puissance de son rayon, la surface est proportionnelle au carré du rayon.) Les gouttes liquides assez petites ont une forme sphérique, même dans un milieu gazeux (par exemple, les gouttes de pluie ou de brouillard).

Les tensions superficielles sont désignées par la lettre σ ; elles sont exprimées en dyne/cm ou en erg/cm² (ces valeurs coïncident numériquement). Ainsi, la tension superficielle peut être considérée comme une force par unité de longueur ou comme une énergie par unité de surface. La *tension superficielle* n'est pas l'énergie totale de la surface mais le travail utile maximal, dépensé lors de la formation de l'unité de surface, c'est-à-dire qu'*elle est l'énergie de Gibbs spécifique* (par cm²) *de la surface.*

Ainsi, 1 ml de liquide à l'état de gouttes sphériques de 100 Å de diamètre représente une surface de $6 \cdot 10^6$ cm². S'il s'agit de l'eau à 20 °C (σ = 72,58 erg/cm²), l'énergie de Gibbs de la surface est égale à $4{,}4 \cdot 10^8$ erg/g, c'est-à-dire à 189 cal/mole, tandis que l'énergie totale de la surface est de 300 cal/mole.

Tableau 31

Tension superficielle σ (dyne/cm = erg/cm²) de quelques liquides à 20 °C

Liquide	σ	Liquide	σ
BCl_3	16,7	C_6H_6	28,88
C_2H_5OH	22,03	$AlCl_3$	39,5
$(CO_3)_2CO$	23,7	H_2O	72,583
C_6H_{12}	26,54	Hg	471,6
$CHCl_3$	27,1		

Le *Tableau 31* donne les valeurs des tensions superficielles de certains liquides à 20 °C. La tension superficielle de différents liquides n'est pas identique, puisqu'elle dépend de leurs volumes molaires, de la polarité de leurs molécules, de l'aptitude de ces molécules à former des liaisons hydrogène entre elles, etc. Il convient de remarquer que la tension superficielle de l'eau est plus grande que celle des autres liquides. Les tensions superficielles des sels et des métaux fondus sont encore plus élevées (cf. par exemple celle du mercure).

Les tensions superficielles des liquides influencent beaucoup de leurs autres propriétés. Il en résulte plusieurs méthodes de mesure

de la tension superficielle: la détermination de la hauteur de la colonne du liquide dans un tube capillaire, la mesure du poids des gouttes du liquide lors de l'écoulement de celui-ci hors d'un tube capillaire vertical (stalagmomètre), la détermination de la pression maximale des bulles de gaz lors de son barbotage dans le liquide, etc. (cf. cours de physique).

Les particularités d'état des molécules, des atomes ou des ions à la surface de séparation *solide-gaz*, *solide-liquide* et *liquide-vapeur*

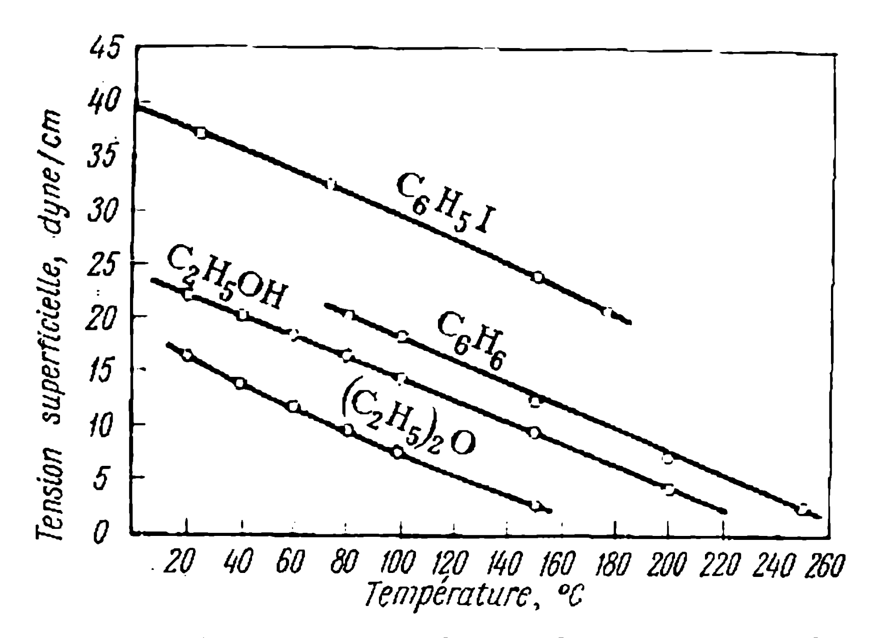


Fig. 119. Variation de la tension superficielle de quelques liquides en fonction de la température

sont identiques; toutefois, les méthodes de mesure directe de la tension superficielle ou de l'énergie superficielle totale des corps solides ne sont pas encore élaborées. Il est possible, dans certains cas, de déterminer approximativement ces grandeurs par des données indirectes (la variation de la température de fusion, de la solubilité, de la pression de vapeur saturée, etc.). Ces déterminations sont encore très imprécises et leurs résultats ne sont pas suffisamment concordants.

Lorsque la température s'élève, le corps se dilate, les forces d'attraction mutuelle de ses molécules internes et celles de ses molécules superficielles diminuent. Aussi la *tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.* Aux températures supérieures à la température normale d'ébullition d'un liquide donné, la tension superficielle est mesurée non sous la pression atmosphérique mais à la pression de vapeur saturée. Si on représente graphiquement les résultats des mesures, en considérant la tension superficielle comme une fonction de la température (fig. 119), cette fonction est linéaire pour de nombreuses substances presque jusqu'à

la température critique (à laquelle la tension superficielle s'annule à la suite de la disparition de la différence entre le liquide et la vapeur). En se fondant sur la décroissance linéaire de la tension superficielle avec l'élévation de la température, Mendéléev a établi, en 1860, l'existence d'une température à laquelle la tension superficielle s'annule. Au-dessus de cette température, le corps ne peut pas se trouver à l'état liquide. Il appela cette température, la *température d'ébullition absolue* (plus tard elle devint la *température critique*).

§ 139 *. Thermodynamique des phénomènes de surface dans les systèmes à composant unique. Lors de l'établissement des diverses relations thermodynamiques, nous n'avons pas tenu compte de l'influence des phénomènes superficiels. Ceci est parfaitement légitime dans le cas de matériaux à structure compacte, mais s'il s'agit de substances dont la surface est plus étendue, il est indispensable d'apporter les corrections correspondantes.

La tension superficielle σ exprime le travail maximal de formation de l'unité de surface (habituellement, 1 cm²); elle est égale à la variation de l'énergie de Gibbs dans ce processus. Lors de la formation d'une surface, de superficie Δs, on a:

$$\Delta G = \sigma \Delta s \tag{XI, 1}$$

Le facteur d'intensité est ici σ, tandis que la superficie est le facteur d'extension.

La tension superficielle décroissant avec l'élévation de la température $\left(\frac{d\sigma}{dT} < 0\right)$, la *formation d'une nouvelle surface entraîne une croissance de l'entropie*. Ce processus accompagné d'un emprunt de chaleur au milieu ambiant provoque un refroidissement si le milieu ne fournit pas la quantité de chaleur exigée. Dans le cas de produits à haute dispersion, la valeur de ΔH atteint plusieurs kilocalories par mole, ce dont souvent il n'est pas tenu compte. Ainsi, la chaleur de formation du bromure d'argent à l'état de gros cristaux est supérieure de 3,4 kcal/mole à celle qui correspond à un état de haute dispersion. Cet effet peut avoir une forte influence sur l'état d'équilibre lors des différents processus qui mettent en jeu la substance considérée, ainsi que sur les autres propriétés de cette dernière.

La condition du déroulement spontané des processus ayant lieu à des températures et des pressions constantes est que $dG < 0$; par conséquent, pour les processus considérés, il faut que $\sigma ds < 0$, c'est-à-dire que lorsque σ est constant, seuls les processus accompagnés d'une diminution de la surface s peuvent être spontanés. La condition d'équilibre est que s ait une valeur minimale, c'est-à-dire que $ds = 0$ et $d^2s > 0$.

La tension superficielle des *corps solides* influe sur beaucoup de leurs propriétés.

Les forces d'attraction mutuelle des particules des cristaux diffèrent suivant les directions. Aussi les *tensions superficielles des diverses faces d'un cristal peuvent être différentes*. Par suite, la valeur totale minimale de l'énergie de Gibbs de toute la surface d'un cristal $\Sigma (\sigma s)$ est atteinte pour une relation déterminée entre les dimensions de ses faces (à la différence des liquides où ce minimum est atteint pour une forme sphérique du corps). Il en résulte que les *cristaux, à la différence des liquides, possèdent des formes géométriques particulières. La forme du cristal qui correspond à la valeur minimale de $\Sigma (\sigma s)$ est la plus stable* (*principe de Gibbs-Curie*).

Comme l'énergie de Gibbs, d'un corps s'élève avec l'augmentation de sa surface, *lorsque son degré de dispersion* (ou de fractionnement) *ou sa porosité s'accroissent, son aptitude à se dégager d'une phase donnée dans un processus quelconque s'accroît elle aussi, c'est-à-dire que la pression de sa vapeur saturée, sa solubilité, son activité chimique, etc., augmentent.*

§ 140*. Influence des variations de la surface sur les équilibres chimiques. L'accroissement de l'énergie de Gibbs, provoqué par l'augmentation de la surface des corps, peut avoit une influence déterminante sur l'état d'équilibre dans les réactions chimiques. Par ailleurs, ces effets ne se manifestent de façon notable que lorsque la surface est très étendue, en particulier dans le cas de matériaux très dispersés ou de substances à l'état amorphe. On peut citer par exemple les métaux pyrophoriques *, les diverses substances à l'état colloïdal, la terre d'infusoires, le tripoli, etc.

Il faut remarquer que l'emploi d'une substance à un état de haute dispersion (ou état amorphe) peut être considéré comme un moyen d'élever son activité chimique (ou de surmonter son inertie chimique) ; ceci s'applique, tout particulièrement, aux substances difficilement fusibles. Ce moyen empirique est depuis longtemps employé au cours de nombreux processus. Rappelons par exemple l'utilisation de la poudre de zinc dans la synthèse organique, celle des émulsions des halogénures d'argent dans les processus photographiques, dans lesquels leur degré de dispersion détermine la photosensibilité du produit. Des phénomènes tels que l'enflammation spontanée de la suie sont encore liés à un degré de dispersion élevé.

Ainsi, une forte augmentation de la surface (variation quantitative) confère de nouvelles propriétés aux matériaux. L'importance de ces effets dans d'autres processus pratiques n'a été explicitée que tout récemment.

La formation d'une surface exige une dépense d'énergie, aussi les substances ayant une surface très étendue sont obtenues, en général, à partir d'un état fortement sursaturé (cf. § 143) : vapeur ou solution sursaturée, liquide surfondu, ou grâce à une grande densité de courant lors d'une électrolyse, etc., c'est-à-dire toujours dans des *conditions éloignées de l'état d'équilibre.* Ceci est très important dans la formation des systèmes colloïdaux et dans la fabrication des catalyseurs actifs. Pour que les substances conservent une surface fortement étendue, on est souvent obligé de recourir à une stabilisation artificielle.

§ 141 *. Pression de vapeur saturée au-dessus des gouttes très petites. Désignons par p_1 et p_2 la pression qu'exerce la vapeur saturée sur deux gouttes d'un liquide donné, ayant respectivement r_1 et r_2 pour rayons ; nous supposerons, pour simplifier, que les lois des gaz parfaits s'appliquent à ces vapeurs (dans le cas contraire, nous serions obligés d'employer la fugacité à la place de la pression).

On démontre que ces grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{d_l RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \qquad \text{(XI,2)}$$

où M est la masse moléculaire ;

d_l la densité du liquide.

* Les métaux pyrophoriques sont ceux qui peuvent s'enflammer spontanément à l'air. Certains métaux (fer, nickel, cobalt, manganèse, etc.), lorsqu'ils sont obtenus dans un état de dispersion très élevée par réduction de leurs oxydes par de l'hydrogène, ou par décomposition thermique des carbonyles ou des oxalates acquièrent une très grande activité chimique et, en particulier, des propriétés pyrophoriques (surtout dans les premiers moments qui suivent la réduction).

Ainsi, lorsque $r_1 > r_2$, $p_1 < p_2$ puisque le membre de droite de la relation ne contient que des grandeurs essentiellement positives.

Si au lieu de la première goutte, nous considérons une surface plane, c'est-à-dire que $r_1 = \infty$, nous obtiendrons, en désignant par $p_{\text{conv}} = p_2$ et $p_{\text{pl}} = p_1$ les pressions qui s'exercent sur une surface convexe et sur une surface plane, la relation

$$\ln \frac{p_{\text{conv}}}{p_{\text{pl}}} = \frac{2\sigma M}{d_1 RTr} \qquad \text{(XI, 3)}$$

Cette égalité s'appelle la *formule de Thomson* (Kelvin).

Ainsi, la *pression de vapeur saturée au-dessus d'une surface plane est toujours plus faible que celle que subit une surface convexe* et, par conséquent, *l'état qui correspond à une surface plane est plus stable.* Les gouttelettes fines à une pression de vapeur plus élevée se groupent spontanément peu à peu en gouttes plus grandes (et sur la surface plane du liquide).

La pression de la vapeur que subit une surface *concave* ($r < 0$) est inférieure à celle que subit un liquide ayant une surface *plane*. Quantitativement, l'influence de la courbure de la surface est exprimée par une relation en tous points identique à (XI, 2).

§ 142*. Influence du degré de dispersion sur la solubilité. Une faculté plus grande à se dégager d'une phase donnée qu'acquièrent les substances, lorsque leur degré de dispersion s'élève, entraîne naturellement une augmentation de leur solubilité. Aussi les petits cristaux sont-ils plus solubles que les grands. Si des cristaux de tailles différentes sont en contact (en interaction) avec une solution saturée, les cristaux les plus importants croissent spontanément au détriment des plus menus qui se dissolvent.

Ceci a lieu dans le phénomène bien connu de vieillissement (maturation) des précipités en contact avec la solution. Par exemple, dans le cas de l'oxyde d'aluminium à 18 °C le produit de solubilité est égal, à l'état de précipité frais, à $6 \cdot 10^{-13}$, valeur qui tombe à $1{,}5 \cdot 10^{-15}$ après vieillissement. Toutefois, ces variations de la solubilité n'intéressent que les précipités très dispersés.

Si on admet que la tension superficielle ne dépend pas des dimensions des cristaux, il est possible d'exprimer cette influence, sous une forme quantitative, par une relation semblable à celle du § 141 qui détermine la pression de vapeur saturée en fonction de la courbure de la surface:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2\sigma_{\text{s-l}}}{d_{\text{crist}} RTdr_1} \qquad \text{(XI, 4)}$$

où c_1 est la solubilité des petits cristaux;
c_2 la solubilité des cristaux importants;
$\sigma_{\text{s-l}}$ la tension superficielle à la limite cristal-solution;
d_{crist} la densité des cristaux;
r_1 le rayon des petits cristaux.

Par suite de la non-homogénéité des différentes régions, cette relation n'est applicable que dans des calculs approchés et les résultats donnés par différents ouvrages divergent nettement.

La détermination de la solubilité dans l'eau du sulfate de calcium en grains de rayon $r_1 = 0{,}00003$ cm aboutit dans l'un des ouvrages à la valeur $c_1 =$ $= 18{,}2$ millimoles par litre. La valeur normale de la solubilité de gros cristaux ($r > 0{,}0002$ cm) est de 15,33 millimoles par litre. On en tire $\sigma_{\text{s-l}} = 1\,100$ erg/cm². Pareillement, on trouve pour le sulfate de baryum $\sigma_{\text{s-l}} = 1\,300$ erg/cm². En fait, ces déterminations sont grossièrement approximatives et les valeurs données par différents auteurs diffèrent de plusieurs fois les unes des autres.

§ 143 *. Etats métastables et apparition de nouvelles phases. Les variations de la pression de vapeur saturée, de la solubilité et des autres propriétés, dues à l'extension de la surface, ne sont sensibles que dans le cas de particules de très petites dimensions. Ainsi, la température d'ébullition de gouttelettes d'eau de 10^{-5} cm de rayon n'est inférieure à la pression normale que de 0,174 °C à celle de l'eau liquide à surface plane. Il peut donc sembler que ces effets ne méritent en général pas qu'on leur prête attention. Toutefois, ils jouent un rôle important dans les processus de formation de nouvelles phases; ce sont ces effets qui provoquent les divers phénomènes de *sursaturation*.

Les états qui correspondent à la vapeur sursaturée, au liquide surchauffé ou surfondu, à une solution sursaturée, etc., sont appelés *états métastables* (§ 83). La possibilité de l'existence de ces derniers est liée à des *difficultés de formation des germes d'une nouvelle phase*, parce que, les dimensions des particules de la nouvelle phase qui se dégagent étant très petites (dans les premiers moments), il en résulte une augmentation de G et F de la substance et une stabilité moindre de ces particules. La conservation de phases cristallines métastables et des états vitreux est, elle aussi, liée, dans une mesure plus ou moins grande, à cet effet.

Examinons par exemple l'état de vapeur sursaturée. Si la vapeur ne contient pas des particules susceptibles de constituer des centres de *condensation*, il est possible de l'amener à un degré notable de sursaturation sans qu'une condensation ait lieu. C'est que la gouttelette de liquide, qui pourrait se former, aurait une pression de vapeur saturée supérieure à celle exercée sur la surface liquide plane. Dans le cas d'une sursaturation peu importante, la vapeur ne serait pas saturée par rapport à cette gouttelette qui commencerait donc à s'évaporer au lieu de grandir. Lorsque la vapeur contient des particules de poussière, ces dernières constituent des centres de condensation, et la vapeur se condense sur leur surface pour un degré de sursaturation moindre, qui dépend de la dimension, de la forme et de l'espèce de ces particules. Des ions de diverses natures peuvent, eux aussi, servir de centres de condensation. Quand les centres de formation de la nouvelle phase n'existent pas, le degré de sursaturation peut atteindre des valeurs très importantes. Dans les nuages, par exemple, l'eau reste à l'état liquide à des températures allant jusqu'à 20 ou 40 °C au-dessous de zéro.

De même, l'*ébullition* d'un liquide est entravée si celui-ci ne contient pas de particules qui puissent constituer des centres de formation des bulles de vapeur; dans ces cas, le liquide peut être aisément surchauffé. La formation spontanée de très petites bulles de vapeur ne se produit qu'à une température sensiblement supérieure à la température d'ébullition, car la pression de saturation de la vapeur au-dessus de la surface concave des bulles est notablement inférieure à celle que subit une surface plane.

Ces effets se manifestent également lors de la formation de solutions sursaturées et de liquides surfondus. L'introduction d'une « amorce » de la nouvelle phase, ou d'autres particules pouvant servir de centres de formation, provoque toujours un passage spontané vers la forme stable (par exemple la « saccharification » des sirops et des confitures). La formation spontanée de centres de cristallisation (et, en général, de centres de dégagement d'une nouvelle phase) est déterminée par la probabilité de formation des ensembles correspondants d'ions ou de molécules; elle est liée aux phénomènes de fluctuation (nous étudierons la cinétique de ces processus au § 200). Lors de la formation d'une phase cristalline à partir d'une solution, les germes de cette nouvelle phase apparaissent souvent d'abord sous forme de particules amorphes passant plus ou moins vite à l'état cristallin.

Comme l'étendue de la surface influe sur les équilibres chimiques, les phénomènes de sursaturation se manifestent dans les réactions chimiques, tout comme dans les passages de phases.

Les relations examinées jouent un rôle dans beaucoup de processus importants en pratique, comme la trempe et l'adoucissement de l'acier ou d'autres métaux, le phénomène de surtension sur les électrodes lors de l'électrolyse (que nous verrons au § 185), le développement des pellicules photographiques, la catalyse hétérogène, la prise des ciments, etc. Elles sont particulièrement importantes pour la cinétique des processus liés à la formation d'une nouvelle phase. Ces relations sont évidemment valables pour les processus inverses (disparition d'une phase donnée).

Le degré de sursaturation peut influer sur le sens d'un processus et sur la nature des produits obtenus. Puisque la forme cristalline la plus stable est toujours celle dont la solubilité est la plus faible, c'est toujours par rapport à cette forme que l'état de saturation (puis de sursaturation) est atteint d'abord, lors de l'augmentation de la concentration d'une solution. Si la concentration continue à croître, la solution peut devenir saturée (et sursaturée) par rapport aux formes plus actives. Dans ces conditions, des cristaux à divers défauts de structure apparaissent plus aisément, ou l'existence de l'une des formes métastables devient possible, ou encore, les germes des nouvelles phases commencent à se constituer. Dans ce dernier cas, lorsque le dégagement d'une substance est possible sous deux formes cristallines, la prédominance de l'une ou de l'autre dans le produit final est déterminée par le rapport des vitesses des processus et non par les stabilités thermodynamiques de ces formes.

§ 144. Propriétés superficielles des solutions. Les propriétés superficielles des solutions se distinguent de celles des liquides purs, d'abord par le fait que la composition de la couche superficielle est, dans une mesure plus ou moins grande, différente de la composition des couches internes de la solution. La tension superficielle d'une solution peut dépendre fortement de la composition de la couche superficielle et *il se produit dans celle-ci une augmentation spontanée du taux de composant dont d'addition entraîne une diminution de la tension superficielle et, par conséquent, celle de l'énergie de Gibbs totale du système.* Le processus de diffusion s'oppose à ce phénomène; il est conditionné par l'agitation thermique des molécules qui tend à égaliser la concentration dans toute la solution. Un équilibre s'établit grâce à ces deux processus opposés. A l'équilibre, la différence entre la composition de la couche superficielle et la composition globale de la solution est d'autant plus grande que les composants se distinguent plus par leur influence sur la tension superficielle. Le composant qui diminue la tension superficielle de la solution est, le plus souvent, celui qui à l'état pur a la tension superficielle la plus petite.

Dans la majorité des cas (du moins dans les systèmes où il ne se forme pas de combinaisons entre les composants), les courbes exprimant la tension superficielle à la limite solution-gaz en fonction de la composition sont de la forme de la courbe *1* (fig. 120). L'addition à une substance donnée d'un composant ayant une plus grande tension superficielle ne provoque pas de variation notable de la tension superficielle, même à d'assez fortes concentrations. *Mais l'addition des composés ayant à l'état pur une tension superficielle*

sensiblement inférieure entraîne, même à de faibles concentrations, une importante diminution de la tension superficielle. Ceci a lieu parce que la concentration, dans la couche superficielle, de la substance provoquant une diminution de la tension superficielle augmente par rapport à sa concentration dans la masse de la solution. *La variation de la teneur en composant donné de la couche superficielle, par rapport à son taux dans les couches internes* s'appelle *adsorption.*

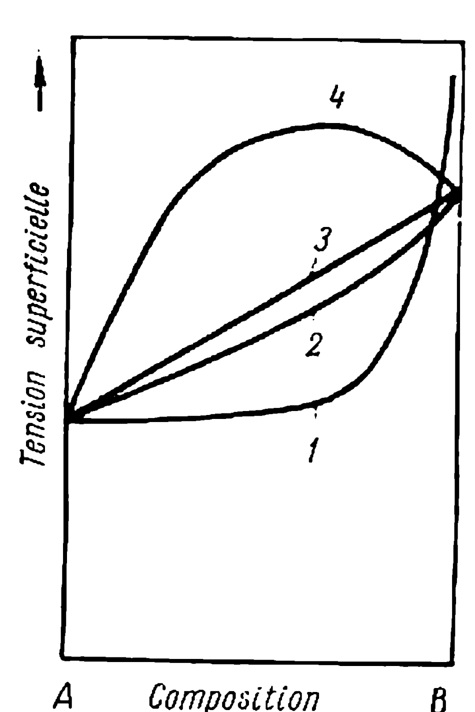
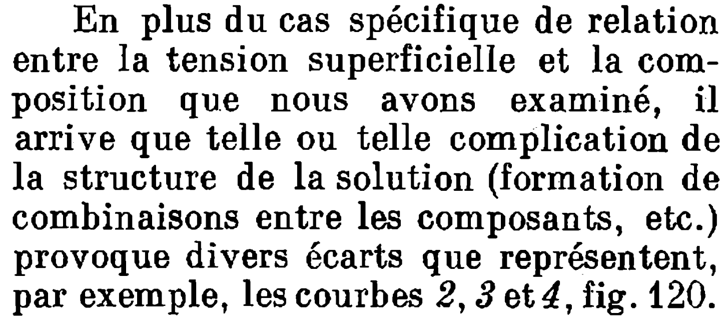


Fig. 120. Variation de la tension superficielle des systèmes binaires en fonction de la composition

On distingue l'*adsorption positive*, qui correspond au cas où la teneur en soluté de la couche superficielle est plus grande que celle des couches internes de la solution, et l'*adsorption négative* qui correspond au cas opposé. Les substances qui affaiblissent notablement la tension superficielle du solvant sont dites *substances tensio-actives*. En général, la tensio-activité est mesurée par l'expression $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T$. Lorsque la température s'élève, l'agitation thermique des molécules s'intensifie et, par conséquent, l'adsorption décroît.


En plus du cas spécifique de relation entre la tension superficielle et la composition que nous avons examiné, il arrive que telle ou telle complication de la structure de la solution (formation de combinaisons entre les composants, etc.) provoque divers écarts que représentent, par exemple, les courbes *2*, *3* et *4*, fig. 120.

Du point de vue quantitatif, le processus d'adsorption dans la couche superficielle d'une solution est régi par l'équation de Gibbs, établie par un raisonnement thermodynamique. Si on désigne par c la concentration du soluté et par Γ son excès dans la couche superficielle, cette équation peut s'écrire sous la forme

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T \qquad \text{(XI, 5)}$$

où $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T$ représente la variation de la tension superficielle de la solution en fonction de la concentration * c.

* Lorsqu'il s'agit des solutions non diluées, il convient de remplacer, dans l'équation (XI, 5), la concentration du soluté par son activité.

Conformément aux considérations qui précèdent, cette équation montre que si σ décroît avec l'élévation de la concentration, c'està-dire que si $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, on aura $\Gamma > 0$, et la concentration de la substance dissoute dans la couche superficielle sera plus grande que dans la solution elle-même (adsorption positive). Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, $\Gamma < 0$, et la concentration du soluté dans la couche superficielle est plus petite qu'à l'intérieur de la solution (adsorption négative).

Les bases de la théorie statistique de la tension superficielle des solutions ont été formulées par A. Joukhovitski.

La tension superficielle des liquides purs et des solutions a une grande influence sur la grosseur des gouttes qui se forment lors de leur écoulement par un orifice quelconque et sur les dimensions des bulles de gaz qui les traversent. Il en résulte que la tension superficielle a une importance essentielle dans les processus tels que le lavage d'un gaz par un liquide, la saturation d'un gaz par une vapeur, etc. Par ailleurs, la tension superficielle des liquides joue un grand rôle dans les processus fondés sur l'utilisation des propriétés particulières des mousses, comme la flottation par exemple.

Le phénomène de formation d'une mousse est lié à une intense augmentation de la surface, qui exige une dépense d'énergie; il s'accomplit d'autant plus facilement que la tension superficielle du liquide est plus faible. L'addition de substances tensio-actives augmente, en général, l'aptitude des liquides à former des mousses. Il est vrai que l'augmentation de la viscosité du liquide, la diminution de sa volatilité, ainsi qu'une résistance mécanique élevée de la mousse favorisent la formation de mousses stables. A son tour, la résistance mécanique dépend du phénomène d'*orientation superficielle* des molécules.

Les molécules de la couche superficielle d'un liquide subissent des actions différentes de la part des couches internes du liquide et de la phase contiguë. Une certaine orientation régulière de molécules asymétriques peut provoquer une diminution de la tension superficielle. Par exemple, lors de la dissolution dans un solvant polaire, comme l'eau, d'une substance dont les molécules contiennent des groupes hydroxyle ou carboxyle fortement polaires, liés à un grand radical hydrocarbure non polaire (alcool ou acide gras macromoléculaire), les molécules de la couche superficielle (surface de séparation entre le solvant et un milieu non polaire, comme l'air ou un autre gaz, ou encore un solvant non polaire) tendent à se disposer régulièrement. De plus, leurs extrémités polaires sont dirigées vers l'intérieur du solvant polaire, tandis que leurs extrémités non polaires se disposent du côté de l'air. L'agitation thermi-

que des molécules s'oppose à une disposition complètement ordonnée. Toutefois, lorsque la concentration des molécules de la couche superficielle s'élève et que leurs distances mutuelles deviennent suffisamment petites, elles peuvent former une couche monomoléculaire dans laquelle elles seront régulièrement orientées (fig. 121). Cette orientation est évidemment altérée par l'élévation de la température.

L'orientation des molécules superficielles influe de façon déterminante sur de nombreuses propriétés des surfaces : elle augmente,

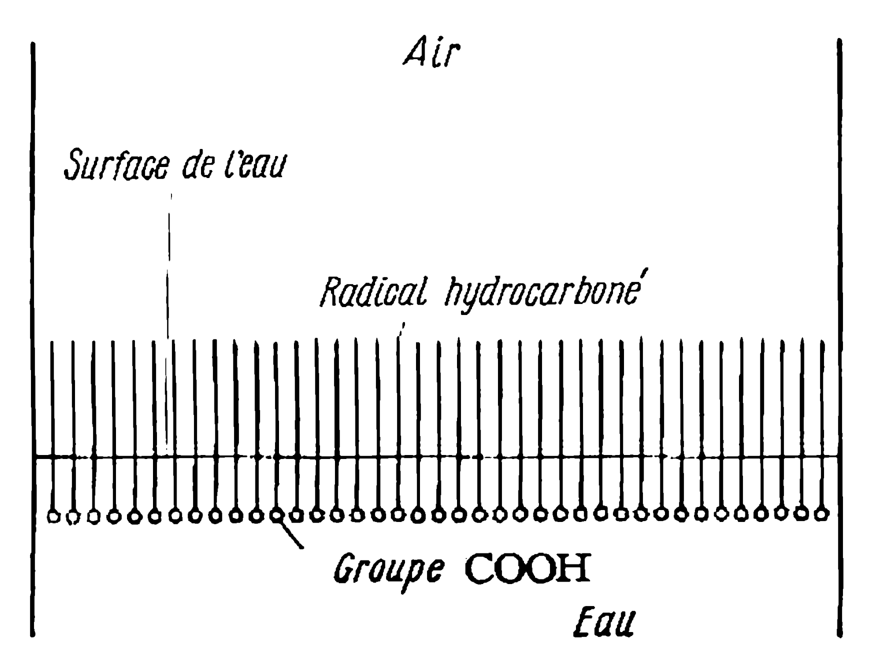


Fig. 121. Orientation des molécules d'un acide gras à la surface de l'eau

en particulier, la résistance mécanique des mousses. Ce dernier fait est largement utilisé dans les processus de flottation.

La flottation est une méthode d'enrichissement et de séparation des minerais ; on les traite à l'état de poudre fine par de l'eau additionnée de petites quantités de réactifs spéciaux. L'enrichissement est possible par ce que les particules des minerais (sulfures de métaux par exemple) sont hydrophobes, tandis que les particules de roche (silicates, carbonates) sont hydrophiles : l'eau les mouille bien et elles tombent au fond ; les minerais en revanche se mouillent mal.

Si on fait mousser l'eau intensément par un jet d'air ou par un autre moyen, les particules de minerai se rassemblent à la surface des bulles de la mousse et sont emportées par ces dernières vers un réservoir spécial. Dans le cadre de ces procédés, on recourt à divers additifs qui influent sur le pouvoir moussant ou qui, adsorbés par les particules, modifient leur mouillabilité.

Il existe, pour les surfaces de séparation de deux liquides non miscibles ou ayant une solubilité réciproque limitée, des relations analogues à celles que nous avons établies plus haut. La tension superficielle à la surface de séparation de deux liquides est, en

général, de beaucoup inférieure à celle qui apparaît à la limite entre un liquide et un gaz. Mais des forces tendent aussi à diminuer l'énergie de Gibbs, tant par une diminution de la surface que par un affaiblissement de la tension superficielle, ce qui se produit à la suite de l'adsorption des composants correspondants à la couche superficielle. Ceci a également lieu dans les systèmes binaires, ainsi que lors de l'addition à ces derniers d'une troisième substance (fig. 122). Tous ces phénomènes acquièrent une grande importance dans les cas où l'un des liquides est finement dispersé dans l'autre et, en particulier, dans les systèmes colloïdaux où l'augmentation de la surface est énorme.

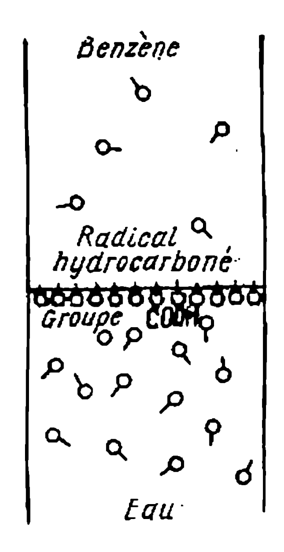


Fig. 122. Orientation des molécules d'un acide gras à la surface de séparation eau-benzène

§ 145. Adsorption à la surface des solides. Les solides ont toujours la propriété d'adsorber à leur surface, dans une mesure plus ou moins grande, les molécules, les atomes ou les ions du milieu ambiant. Le phénomène d'adsorption des substances dissoutes par le charbon fut découvert et étudié par T. Lovitz, en 1785. Pour expliquer les processus dont les surfaces de séparation d'un solide et d'un gaz, ou d'un solide et d'un liquide sont le siège, il est possible, en principe, de recourir à de nombreux raisonnements déjà utilisés dans les précédents paragraphes. L'adsorption d'un gaz ou d'une substance dissoute à la surface d'un solide (adsorbant) est un processus spontané lorsque l'adsorption entraîne une diminution de l'énergie de Gibbs de la surface. En d'autres termes, les *substances qui s'adsorbent à la surface de l'adsorbant affaiblissent sa tension superficielle par rapport au milieu ambiant.*

L'expérience montre que dans de nombreux systèmes les substances qui s'adsorbent à la surface de séparation de deux phases sont surtout celles dont la polarité est intermédiaire entre les polarités des substances constituant ces deux phases. Ainsi, l'alcool s'adsorbe bien à la surface de séparation de l'air et de l'eau, et faiblement à celle d'un métal et de l'eau. Au contraire, les ions des sels s'adsorbent aux métaux, et non à la surface de séparation de l'eau et de l'air.

Il est évident que, dans des conditions identiques, la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour un gaz adsorbé et un corps adsorbant donnés. Ainsi, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface très

étendue constituent de bons adsorbants. Ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée).

Parmi les adsorbants utilisés en pratique citons en premier lieu les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, de sang, d'os, etc.). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface des pores. Ainsi, 1 g de bon charbon adsorbant (*charbon actif* ou *activé*) a une surface poreuse interne de 400 à 900 m². En plus de la surface totale des pores, la nature de la porosité, c'est-à-dire la proportion des pores de telle ou telle dimension, joue un rôle essentiel dans les processus d'adsorption. M. Doubinine et ses collaborateurs ont élaboré des méthodes d'étude de la structure fine des pores des adsorbants et montré l'importance de cette structure pour leur pouvoir adsorbant dans diverses conditions.

En plus des charbons actifs, on utilise comme adsorbants d'autres substances très poreuses ou fortement dispersées, comme le *silicagel*, l'alumine, le kaoline et certains aluminosilicates.

§ 146. Les isothermes d'adsorption. La condensation capillaire. La quantité de gaz ou de substance dissoute, adsorbée par une quantité déterminée d'un adsorbant donné, dépend de la nature du gaz

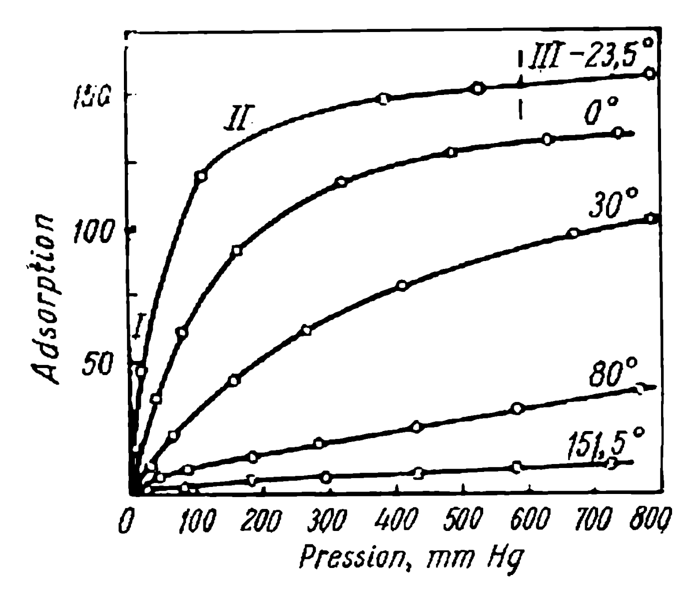


Fig. 123. Isothermes d'adsorption de l'ammoniac par du charbon à diverses températures (d'après A. Titov).

L'adsorption est exprimée en millilitres de gaz (dans les conditions normales) pour 1 g de charbon

ou de la solution et des conditions du déroulement du processus, en premier lieu de la pression du gaz ou de la concentration du soluté et de la température. Toutes les autres conditions restant invariables, l'influence de la pression ou de la concentration d'un gaz sur la quantité qui en est adsorbée peut être représentée par des courbes de la fig. 123, appelées *isothermes d'adsorption*. La courbe supérieure fig. 123 est la plus typique.

La quantité de gaz adsorbé augmente en règle générale avec la pression. Toutefois, cette influence ne se manifeste pas avec la même intensité sur les diverses parties des isothermes d'adsorption. Elle est particulièrement sensible dans le domaine des basses pressions (zone *I* de l'isotherme), où la quantité de gaz adsorbé est directement proportionnelle à la pression.

L'élévation ultérieure de la pression provoque une augmentation plus lente de la quantité de gaz adsorbé (zone *II* de l'isotherme); puis, la courbe tend vers une droite parallèle à l'axe des abscisses

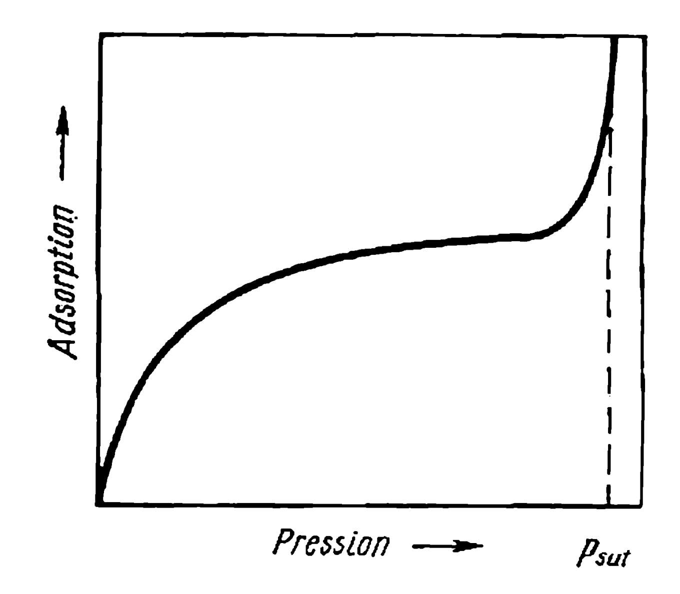


Fig. 124. Influence de la condensation capillaire sur l'allure de l'isotherme d'adsorption

(zone *III*). Cela correspond à la saturation progressive de la surface de l'adsorbant. Lorsque l'état de saturation est atteint, l'élévation de la pression ou de la concentration n'influe pratiquement plus sur la quantité de gaz adsorbé.

Dans les capillaires étroits, la surface d'un liquide qui mouille bien les parois est toujours concave. Dans ce cas la pression de la vapeur saturée sera inférieure à celle que subit une surface plane (§ 141). Par suite, une vapeur qui n'est pas encore saturée par rapport à la surface plane peut déjà être saturée, ou même sursaturée, par rapport à une phase liquide qui se trouve dans un tube capillaire et s'y condenser en le remplissant lentement. Ce processus s'appelle *condensation capillaire.* Lorsqu'il a lieu, l'isotherme d'adsorption s'incurve au voisinage de la pression de saturation p_{sat} et s'élève brusquement (cf. fig. 124). La position de la courbe dépend de la nature des pores de l'adsorbant. De nombreux matériaux, naturels ou artificiels (terres, calcaires crayeux, charbon, etc.), ont un système de capillaires et de pores très développé; les vapeurs d'eau ou d'autres liquides peuvent s'y condenser sans être saturés par rapport à la surface plane ordinaire.

On utilise diverses équations pour exprimer analytiquement les isothermes d'adsorption. On recourt souvent à l'*équation de Freundlich* qui est empirique:

$$a = kp^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(XI, 6)}$$

où a est la quantité de gaz adsorbé;
p la pression du gaz à l'équilibre;
k et n des paramètres empiriques constants pour un adsorbant et un gaz donnés à une température constante.

Cette équation ne rend pas compte des particularités de l'isotherme d'adsorption dans les domaines des basses et des hautes pressions que nous avons remarquées plus haut, elle concorde toutefois bien avec les données expérimentales dans le large domaine des pressions intermédiaires.

On recourt d'habitude, pour représenter cette équation, à des coordonnées logarithmiques, car elle prend alors la forme suivante:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log p \qquad \text{(XI, 7)}$$

La courbe est alors une droite qui exprime la dépendance entre $\log a$ et $\log p$; il suffit de connaître deux points seulement pour la déterminer.

La théorie cinétique moléculaire permet d'établir une autre équation de l'isotherme d'adsorption (*équation de Langmuir*):

$$a = k \frac{bp}{1 + bp} \qquad \text{(XI, 8)}$$

où k et b sont des grandeurs invariables pour une isotherme donnée.

Cette équation rend compte de façon satisfaisante des deux particularités que nous avons signalées dans les domaines des hautes et des basses pressions (mais la dépendance dans la région des pressions intermédiaires est parfois mal exprimée). En effet, lorsque p est très petit, le terme bp devient beaucoup plus petit que l'unité et on peut le négliger au dénominateur, sans introduire de grande erreur. Dans ce cas, l'équation s'écrit $a = kbp$; elle exprime alors la proportionnalité entre la quantité de gaz adsorbé et la pression, qui se manifeste réellement dans le domaine des pressions très peu élevées. Dans le domaine des pressions élevées, le terme bp est très supérieur à l'unité qu'il est alors possible de négliger au dénominateur. Par suite, l'équation prend la forme $a = k$; elle montre que la quantité de gaz adsorbé ne change pas quand la pression varie; ceci correspond effectivement à l'isotherme d'adsorption dans la région des pressions assez élevées. De plus, nous voyons que la constante k représente la quantité maximale de gaz qui peut être adsorbée par une quantité déterminée d'adsorbant lorsque la pression est suffisamment élevée.

§ 147. L'adsorption à partir des solutions. Les isothermes d'adsorption des substances dissoutes sont analogues par leur forme générale aux isothermes relatives aux gaz et l'équation (XI, 7) leur

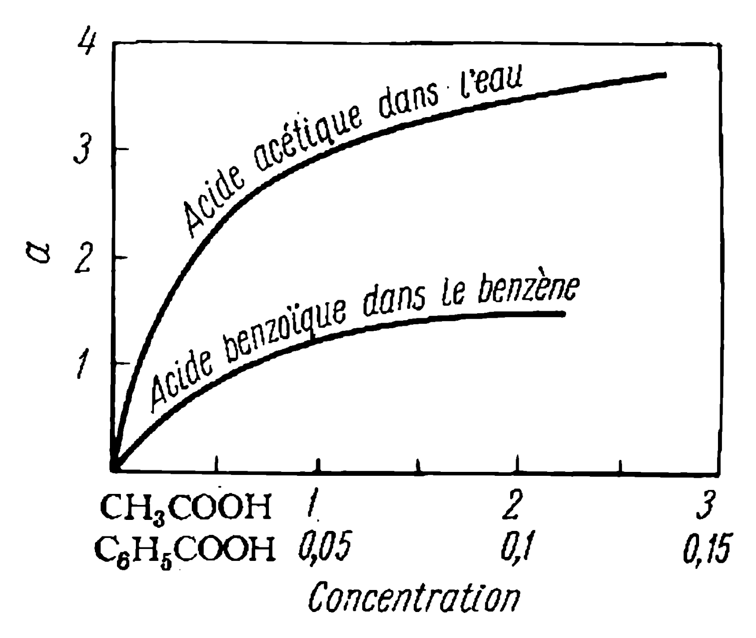


Fig. 125. Isothermes d'adsorption à partir d'une solution (en coordonnées ordinaires)

est applicable, si on y remplace la pression du gaz par la concentration c du soluté. Toutefois, l'adsorption à partir des solutions est

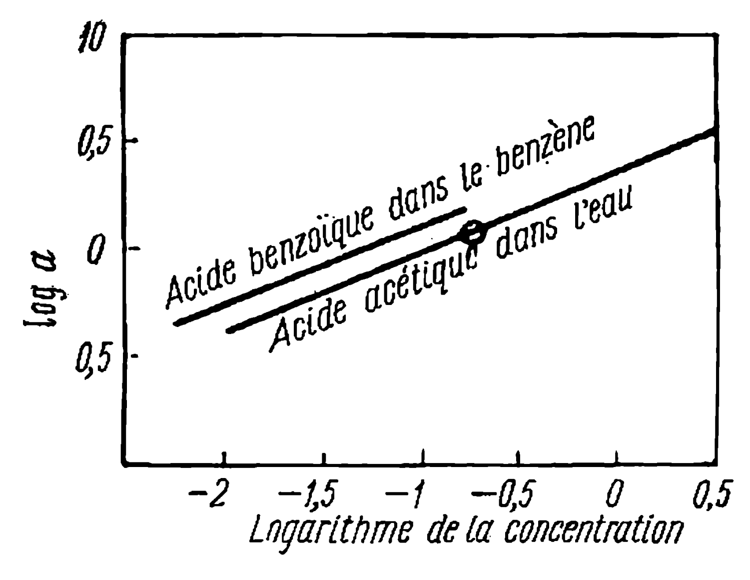


Fig. 126. Isothermes d'adsorption à partir d'une solution (en coordonnées logarithmiques)

sensiblement plus complexe que l'adsorption des gaz, ne serait-ce que parce qu'il peut se produire, en plus de l'adsorption du *soluté* à la surface de l'adsorbant, celle du *solvant* lui-même. Aussi des déformations de l'isotherme se manifestent-elles très souvent.

Le *Tableau 32* rassemble les grandeurs de l'adsorption, sur du charbon actif, de l'acide acétique en solution aqueuse et de l'acide benzoïque en solution dans le benzène. Ces données montrent la

Tableau 32

Adsorption $\left(\frac{x}{m}\right)$ à partir des solutions sur du charbon actif à 25 °C

Adsorption de l'acide acétique à partir d'une solution aqueuse		Adsorption de l'acide benzoïque à partir d'une solution benzénique	
concentration de la solution	$\frac{x}{m}$	concentration de la solution	$\frac{x}{m}$
0,018	0,467	0,006	0,44
0,031	0,624	0,025	0,78
0,062	0,801	0,053	1,04
0,126	1,11	0,111	1,44
0,268	1,55		
0,471	2,04		
0,882	2,48		
2,79	3,76		

relation entre l'adsorption a et la concentration c de la substance dissoute. Ces données sont représentées graphiquement en coordonnées ordinaires et logarithmiques, fig. 125 et 126.

§ 148. Influence de la température et de la nature du gaz sur l'adsorption. La variation de l'adsorption gazeuse avec la température est relativement simple. En général, la quantité de gaz adsorbé décroît avec l'élévation de la température, la pression restant constante; elle augmente en revanche avec l'abaissement de la température. Il en résulte, d'après la loi du déplacement de l'équilibre (§ 87), que l'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Ceci est pleinement confirmé par des données expérimentales directes. A la différence de l'adsorption gazeuse, l'influence de la température sur l'adsorption des corps dissous n'est pas aussi univoque. L'élévation de la température entraîne souvent une intensification de l'adsorption du soluté. Dans ce cas, l'influence de la température n'est en général pas très marquante.

Dans le domaine des concentrations de gaz assez élevées, il existe une règle approximative indiquant l'influence de la nature du gaz sur l'adsorption. D'après cette règle les *gaz qui s'adsorbent le plus, dans des conditions identiques, sont ceux qui se condensent le plus facilement et dont la température d'ébullition est donc la plus*

élevée à l'état liquide. On peut établir une règle analogue pour l'adsorption des corps dissous. La comparaison des solutions de même concentration de diverses substances indique que les *substances en solution, qui s'adsorbent le plus, sont celles dont les solubilités dans le solvant considéré sont les plus petites.*

§ 149. Nature des phénomènes d'adsorption. L'échange ionique. L'étude des phénomènes d'adsorption a permis de conclure que des interactions, tant physiques que chimiques, entre l'adsorbant et la substance adsorbée intervenaient dans les différents cas.

Lors de l'adsorption des gaz, cela se manifeste de façon évidente. L'influence des forces chimiques se fait sentir souvent quand les premières portions de gaz sont adsorbées à une surface propre. Ainsi, l'adsorption de l'oxygène sur du carbone ou de nombreux métaux s'accompagne d'abord d'une combinaison de l'oxygène avec les atomes les plus actifs de la surface de l'adsorbant.

Pour comprendre ce processus, il est indispensable de ne pas oublier que les divers atomes de la couche superficielle de l'adsorbant se trouvent dans des *conditions différentes.* La surface d'un corps solide et, en particulier, celle d'un bon adsorbant n'est jamais lisse; elle est constituée de saillies et de cavités ultramicroscopiques. Le degré de saturation des forces de valence des atomes de différentes zones de la surface est différent; par suite, leur aptitude à entrer en interaction avec les atomes ou les molécules du gaz ambiant est inégale. Les zones les plus actives de la surface adsorbent avec une intensité particulière les molécules d'un gaz ou d'une vapeur donnés; de plus, la nature du gaz et ses propriétés chimiques ont une importance prépondérante, c'est-à-dire que l'adsorption est en l'occurrence spécifique. L'adsorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur important qui dépasse de loin la chaleur de condensation et qui correspond aux effets thermiques des processus chimiques. Une telle adsorption est dite *adsorption chimique.*

Les propriétés du gaz adsorbé peuvent être notablement modifiées dans de tels processus. Même si le gaz ne forme pas de véritables combinaisons chimiques stables avec les atomes de l'adsorbant, ses molécules peuvent, dans une mesure plus ou moins grande, être déformées sous l'action des zones les plus actives de l'adsorbant; leurs propriétés chimiques peuvent s'en trouver altérées. Des effets de cette sorte jouent apparemment un rôle important dans de nombreux cas de catalyse gazeuse hétérogène, comme on l'a établi par l'expérimentation pour un grand nombre de réactions.

L'étude quantique du processus d'interaction de la molécule gazeuse et de la surface du cristal montre que l'espèce de la molécule et du réseau cristallin influe tant sur la liaison formée et sa solidité que sur le changement de propriétés des molécules adsorbées. Les électrons ou les lacunes du réseau cristallin.

prendront part à la formation de la liaison (§ 55). Celle-ci peut se constituer grâce aux valences libres des atomes de surface, aussi bien que sur la base de leurs valences apparaissant pendant l'interaction avec la molécule du gaz. La molécule adsorbée peut retrouver son état de valence saturée ou bien apparaître sous la forme de radical ou de radical ionique. Dans de nombreux cas, tant que la molécule est adsorbée, le caractère de sa liaison avec la surface du cristal, son état et l'énergie de liaison peuvent changer. Pour les adsorbants semi-conducteurs, les dopages aux donneurs et aux accepteurs, tout en provoquant le changement de rapport entre les niveaux énergétiques des électrons du cristal, peuvent influencer le caractère des processus d'adsorption chimique. De divers défauts structuraux de surface peuvent avoir le même effet.

L'intensité de ces effets décroît si l'adsorption continue et les facteurs physiques acquièrent alors une importance prépondérante. Dans ce dernier cas, l'adsorption des molécules du gaz est due à ce que les ions ou les atomes superficiels de l'adsorbant créent dans la couche superficielle un champ de forces dans lequel la condensation des molécules du gaz ambiant s'effectue beaucoup plus aisément que dans l'espace environnant.

L'*adsorption physique* est conditionnée par trois composantes de l'attraction intermoléculaire: l'interaction de dispersion, l'interaction d'orientation et l'interaction d'induction (§ 27). Les interactions d'orientation et d'induction jouent un rôle essentiel dans l'adsorption physique à la surface des cristaux ioniques; lors de l'adsorption sur du charbon ou des matériaux semblables, le processus est déterminé par l'interaction de dispersion.

Compte tenu de son intensité plus faible, de sa complète réversibilité et de son effet thermique moins important, on peut affirmer que l'adsorption est, dans ce domaine de pressions, un phénomène purement physique. C'est précisément dans ce cas que le degré d'aptitude des divers gaz à être absorbés est déterminé en premier lieu par leur plus ou moins grande faculté à se condenser; les autres influences, liées aux particularités individuelles des gaz, ne se manifestent en général que faiblement.

Dans le cas des solutions, il peut se produire, à côté de l'adsorption des molécules neutres, celle des ions de la solution. Il en résulte certains phénomènes particuliers. Par exemple un colorant basique (par ses propriétés chimiques) dans lequel l'ion coloré est chargé positivement s'adsorbe de préférence sur des adsorbants électronégatifs (de caractère acide) et inversement. Ces processus constituent l'*adsorption polaire*; ils sont généralement accompagnés d'un phénomène d'échange d'ions (*échange ionique*) entre l'adsorbant et la solution, phénomène qu'on appelle *adsorption d'échange*. Ainsi, le bleu de méthylène, colorant basique (par ses propriétés chimiques), est adsorbé par les gels chargés négativement et, en particulier, par le silicagel. De plus, seul l'ion positif du colorant passe sur la silice, tandis que l'ion négatif (chlore) reste dans la solution. La compensation de la charge de ces anions s'effectue par le passage

dans la solution des ions sodium que le silicagel obtenu par les méthodes usuelles contient presque toujours en petite quantité.

Dans certains cas, les ions des couches internes de l'adsorbant participent, eux aussi, au processus d'échange ionique. Ainsi, certains aluminosilicates (zéolithes) échangent facilement et de façon réversible leurs ions sodium contre les ions calcium des sels de calcium dissous dans l'eau environnante (cf. § 49). On recourt à ce phénomène pour adoucir de l'eau à l'aide de la permutite, un aluminosilicate artificiel. D'ailleurs de tels processus, concernant non seulement la surface mais aussi les couches internes de l'adsorbant, ne sont déjà plus l'adsorption *.

Ces dernières années, l'assortiment des réactifs de l'échange ionique (on les appelle maintenant *échangeurs d'ions*) s'est considérablement élargi. Certains d'eux (charbons sulfonés et résines échangeuses d'ions correspondantes), dits *échangeurs cationiques*, ont la propriété d'échanger les cations des solutions contre des ions hydrogène. D'autres (par exemple les produits de condensation de la phénylènediamine et du formaldéhyde), appelés *échangeurs anioniques*, échangent divers anions contre des ions hydroxyle. L'application successive de ces deux espèces de corps permet d'atteindre une déminéralisation pratiquement complète de l'eau sans distillation (les échangeurs d'ions sont facilement régénérés : par un lavage dans une solution acide pour les échangeurs cationiques, et dans une solution alcaline pour les échangeurs anioniques). On recourt aussi aux échangeurs d'ions pour séparer par analyse chromatographique des ions proches entre eux.

§ 150. L'analyse chromatographique. M. Tswett a établi en 1903 que de nombreux solides, très différents par leur nature chimique, avaient la propriété d'absorber de façon sélective et successivement telle ou telle substance dissoute, ce qui permettait la séparation des constituants des produits naturels aussi complexes que la chlorophylle par exemple. Cette méthode a été appelée *analyse chromatographique par adsorption*, car lorsqu'on sépare des substances colorées par percolation de leur solution au travers d'une colonne d'adsorbant, les différentes zones de ce dernier prennent diverses colorations. Néanmoins, la même méthode est appliquée à la séparation de produits non colorés. De nos jours, de nouveaux procédés d'analyse chromatographique ont été mis au point.

On emploie comme adsorbants l'oxyde actif d'aluminium, le silicagel, les charbons actifs et, depuis ces dernières années, tout un assortiment d'échangeurs d'ions tant naturels (zéolithes) que synthétiques (*résines échangeuses d'ions*). De plus, des adsorbants liquides commencent à être utilisés toujours plus largement dans des processus particuliers (*chromatographie de partage*) ; on en imprègne un support solide correspondant (par exemple une résine échangeuse d'ions que l'on laisse se gonfler dans l'adsorbant liquide). Parfois, on introduit dans l'adsorbant des substances formant des combinaisons avec tel ou tel composant du système à séparer; ce phénomène renforce souvent notablement le pouvoir séparateur de l'adsorbant.

En plus de la séparation ou du dégagement des composants des systèmes liquides (solutions), l'analyse chromatographique a été appliquée dans le même

* On prépare maintenant des zéolithes artificielles qui sont de bons adsorbants et dont les dimensions des pores sont constantes (4 Å, 5 Å, etc.). Le fait que ces pores soient du même ordre de grandeur que les molécules permet d'utiliser les zéolithes pour séparer les composants des mélanges gazeux ou liquides suivant les dimensions des molécules ou des ions de ces composants. Les *tamis moléculaires*, ainsi qu'on appelle ces adsorbants, sont employés pour séparer les hydrocarbures, pour assécher les gaz et pour d'autres opérations.

but aux mélanges *gazeux*. Tout cela a considérablement élargi le domaine d'application de la chromatographie. Les méthodes chromatographiques ne sont plus seulement utilisées dans des buts analytiques (ce qui a longtemps représenté leur intérêt principal) mais aussi lors de certaines préparations, pour dégager des constituants très précieux des mélanges complexes et pour débarrasser soigneusement les matériaux précieux des petites quantités d'impuretés.

Il est caractéristique de toutes les méthodes chromatographiques que le mélange étudié est percolé sur une (ou plusieurs) colonne contenant l'adsorbant sous forme de matériaux solides granuleux.

Cette méthode se rapproche dans une certaine mesure des procédés de séparation des mélanges par rectification et extraction que nous avons exposés aux §§ 122 et 130. Elle est aussi fondée essentiellement sur une variation de la différence de teneur en composant donné de deux phases en interaction, qui est minimale à l'origine lorsque les phases sont en équilibre et qui est devenue considérable quand la phase sort du dispositif. Ce résultat est atteint par une forme appropriée de processus qui consiste à provoquer en une seule opération la redistribution d'un composant par une modification progressive des conditions d'équilibre (en l'occurrence, il s'agit d'une variation de la concentration du composant). Toutefois, les méthodes citées se distinguent les unes des autres d'une façon fondamentale: tandis que la rectification et l'extraction sont habituellement des processus ininterrompus dans lesquels les composants en interaction se déplacent dans des sens contraires, dans la méthode chromatographique l'adsorbant ne se déplace pas dans la colonne, c'est-à-dire qu'au lieu du principe de deux courants opposés, on utilise ici une filtration à travers une couche d'adsorbant au repos. Par suite, il est nécessaire de renouveler périodiquement l'adsorbant et donc d'interrompre le processus.

Ainsi, on peut dire que la méthode chromatographique (*chromatographie*) est une méthode de répartition des composants entre deux phases: la couche fixe de l'adsorbant solide doué d'une surface très étendue et le courant de solution liquide ou de mélange gazeux qui filtre à travers l'adsorbant immobile. (Par ailleurs, on élabore des procédés continus.)

On peut diviser les méthodes chromatographiques en quatre groupes suivant l'état d'agrégation du mélange à séparer et de l'adsorbant:

	Phase fixe	Phase mobile
1. Chromatographie par adsorption des liquides	Corps solide	Liquide
2. Chromatographie par adsorption des gaz	*Ibid*	Mélange gazeux
3. Chromatographie de partage des liquides	Adsorbant liquide sur un support solide	Liquide
4. Chromatographie de partage gaz-liquide	*Ibid*	Mélange gazeux

Les processus d'analyse chromatographique diffèrent fondamentalement par leurs *procédés* de réalisation. Examinons-les seulement dans leur application à la chromatographie par adsorption des liquides. (Toutefois, certaines de leurs variantes peuvent correspondre à d'autres cas.)

Il existe trois méthodes fondamentales de chromatographie par adsorption des liquides qui sont respectivement dites *par développement*, *par déplacement* et *frontale* (il existe d'autres dénominations). Exposons-les à l'aide d'un exemple

simple dans lequel le mélange à séparer n'est constitué que de deux composants A et B; de plus, B s'adsorbe plus que A.

Le *développement chromatographique* (ou élution) consiste à introduire au sommet de la colonne d'adsorbant une petite quantité du mélange liquide à analyser qui s'adsorbe. Ensuite on fait passer à travers la colonne un liquide (éluant E) qui s'adsorbe moins que les deux composants A et B. En parcourant la couche contenant A et B adsorbés, ce liquide l'en débarrassera peu à peu, mais le composant A, moins adsorbable, se dégagera toutefois de façon prépondérante. En définitive, on aboutira à une répartition des composants A et B

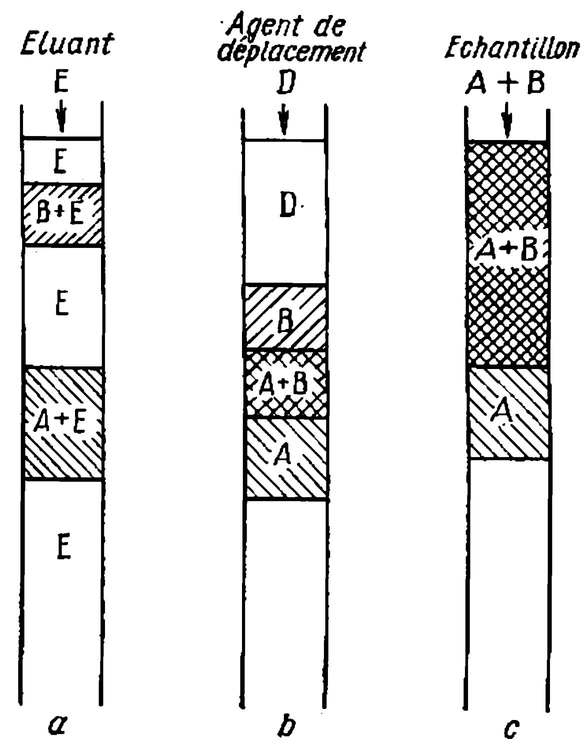


Fig. 127. Trois méthodes de chromatographie:
a — par développement ; *b* — par déplacement ; *c* — analyse frontale

suivant les différentes zones de l'adsorbant (fig. 127, *a*). Lorsque l'élution se prolonge, ces zones se déplacent vers la partie inférieure de la colonne et les composants sont finalement amenés hors de la colonne en différentes portions de l'éluant, séparées l'une de l'autre par le solvant pur.

La *méthode par déplacement* (développement par déplacement) se distingue de la précédente en ce que l'éluant (agent de déplacement D) s'adsorbe plus que les composants A et B. Par suite, D chasse les deux composants de l'adsorbant. Le composant A est toutefois déplacé plus vite. Au bout d'un certain temps les composants sont disposés dans la colonne comme il est indiqué fig. 127, *b*. Dans ce cas, en plus des zones contenant séparément les composants A et B, il apparaît une zone intermédiaire où ils sont tous les deux présents; la proportion relative du composant A décroît de la zone A à la zone B. Lors du déplacement ultérieur, une certaine partie de chaque composant peut être obtenue à l'état pur, le reste demeurant à l'état de mélange.

La *méthode frontale* est fondée sur le passage de la solution initiale à travers la colonne. Le composant A étant moins adsorbable, après un certain temps, les composants se répartissent dans la colonne comme il est indiqué fig. 127, *c*. Si on continue à introduire le mélange, le composant A se dégagera à l'état pur jusqu'à ce que le composant B ne commence à « percer ». Cette méthode permet d'obtenir à l'état pur une certaine quantité du composant A faiblement adsorba-

ble. Aussi elle est appliquée également pour obtenir en petite quantité certaines substances (terres rares, protéines, etc.).

La nature de l'interaction sur laquelle est fondée la méthode chromatographique diffère suivant les processus dont on peut distinguer quatre formes fondamentales:

1. La *méthode chromatographique par adsorption* qui a été décrite dans nos exemples. Les adsorbants sont des *solides*, comme les charbons actifs, le silicagel, l'oxyde actif d'aluminium.

2. La *méthode chromatographique de partage* fondée sur l'utilisation d'un adsorbant liquide (sur support solide) et sur la répartition favorable de la substance à dégager entre le mélange initial et l'adsorbant liquide.

3. La *méthode chromatographique par échange ionique* repose sur le processus d'échange ionique et emploie, en qualité de matériaux échangeurs d'ions, des substances naturelles ou artificielles, minérales ou organiques. Le processus de séparation s'explique par la différence des constantes d'échange des composants.

4. La *méthode chromatographique par précipitation* utilise comme adsorbants (sur un support) diverses substances qui forment, avec un certain composant du mélange initial, des précipités difficilement solubles. La séparation est alors le plus souvent fondée sur les différences de solubilité des combinaisons ainsi obtenues.

Dans le courant de ces dernières années, la méthode chromatographique a été largement employée pour séparer les composants des petites quantités de mélanges complexes, pour dégager des constituants utiles de solutions très diluées, etc.

L'analyse chromatographique aboutit à des résultats particulièrement précieux lors de la séparation des mélanges organiques complexes (comme les protéines, les hydrocarbures des pétroles) et celle des ions voisins (des métaux de terres rares).

§ 151. Les applications de l'adsorption. Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif aux masques à gaz, à la suite des travaux de N. Zélinski, qui permit de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'asséchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers, de certaines préparations pharmaceutiques, sont fondés sur ce phénomène.

Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc.), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique dans la couche adsorbante.

Les propriétés de nombreux matériaux pulvérulents et, en particulier, celles des matériaux de construction peuvent être fondamentalement modifiées par leur adsorption à la surface de telle ou telle substance, ce qui permet l'hydrofugation du ciment à l'aide d'acides organiques macromoléculaires. La terre adsorbe diverses substances dissoutes dans les eaux naturelles. P. Rébinder a établi que l'adsorption pouvait réduire la dureté de certains matériaux (métaux, roches), ce qui facilite leur usinage mécanique. Les systèmes colloïdaux, par suite de l'extrême petitesse de leurs particules, ont une surface de séparation tellement grande que les phénomènes d'adsorption s'y manifestent avec une intensité particulière.

§ 152. Les pellicules superficielles des solides. L'adsorption des gaz à la surface des corps solides comprend tant les phénomènes de l'adsorption purement physique, voisins des processus de condensation de la vapeur, que ceux de l'adsorption chimique.

Examinons maintenant, en bref, un phénomène qui peut être considéré comme une conséquence de ces derniers.

On sait depuis longtemps que certains métaux, comme l'aluminium, le magnésium, le plomb, s'oxydent à la surface dans les conditions atmosphériques sous l'action de l'oxygène et qu'ils se couvrent d'une fine pellicule d'oxyde suffisamment compacte pour isoler les couches internes du métal de l'air, le préservant ainsi d'une oxydation en profondeur. Des études récentes ont révélé que la formation d'une pellicule d'oxydation superficielle a lieu pour presque tous les métaux, y compris le cuivre, le nickel, le chrome et d'autres métaux que l'on a longtemps considérés comme complètement réfractaires à ces influences. Toutefois, dans ces derniers cas, l'épaisseur de la pellicule est inférieure de plusieurs fois à celle des pellicules dont l'existence était connue depuis longtemps. Ces pellicules plus fines ne modifient en rien l'aspect extérieur de la surface du métal et l'œil ne les distingue pas. La fig. 128 représente les courbes de croissance de la pellicule d'oxyde de cuivre à différentes températures. Ces courbes établissent que l'épaisseur de la pellicule augmente rapidement avec l'élévation de la température.

L'étude des processus de formation de telles pellicules sur différents métaux a révélé que leur épaisseur varie, en fonction des conditions, entre 10-15 et 200-400 Å. A partir d'une épaisseur de 200 à 400 Å, ces pellicules modifient déjà l'aspect extérieur du métal qui commence à prendre la couleur caractéristique de l'oxyde considéré. Il est évident que ces pellicules ne sont pas constituées par

une seule mais par un nombre parfois assez élevé de couches de molécules d'oxyde. Il convient de remarquer que les propriétés d'une substance sous forme de pellicule superficielle peuvent différer dans une mesure plus ou moins grande de ses propriétés à l'état libre.

L'hypothèse primitive selon laquelle la croissance de la pellicule se produit toujours à la suite de la diffusion des atomes d'oxygène

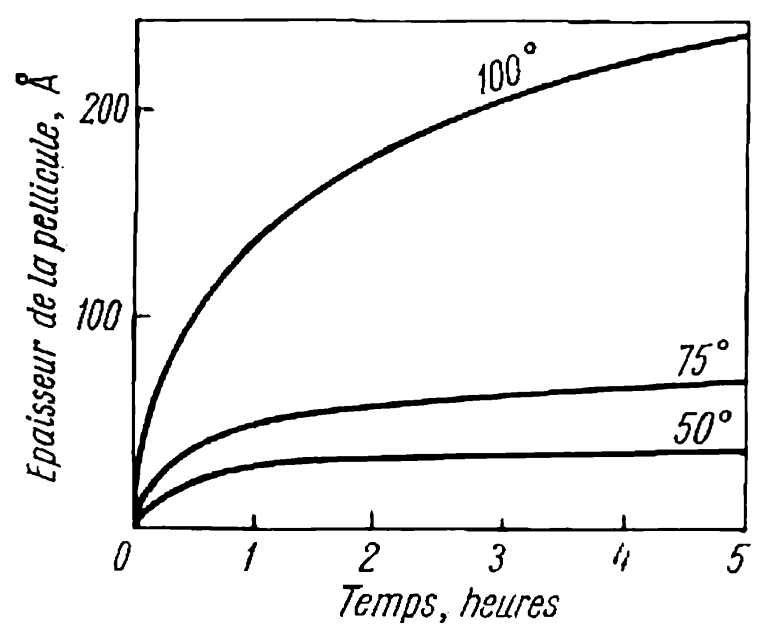


Fig. 128. Croissance de la pellicule d'oxyde de cuivre à diverses températures

au sein du métal se trouva infirmée lors de l'examen plus approfondi de ce processus. Il s'avéra que dans plusieurs systèmes la croissance de la pellicule était conditionnée par la diffusion des atomes (ou plus exactement des ions) du métal vers la face externe de la pellicule formée.

La formation des pellicules d'oxyde se produit non seulement sous l'action de l'oxygène de l'air, mais aussi sous l'influence des divers oxydants en solution et par oxydation à l'aide d'un courant électrique (*oxydation anodique*).

Les pellicules à la surface des métaux ne sont pas nécessairement constituées d'oxydes. Par exemple la surface de l'argent se couvre d'une pellicule de l'halogénure d'argent correspondant sous l'action d'un halogène (gazeux ou en solution dans un solvant organique); sous l'action de l'acide sulfurique, le plomb se couvre d'une couche de sulfate insoluble qui protège le métal contre la corrosion. Parfois on protège la surface d'un métal en la recouvrant d'une couche de phosphate, etc.

De telles pellicules ne se forment pas seulement sur les métaux. Ainsi, l'oxyde de magnésium en interaction avec l'eau s'hydrate et se couvre d'une couche d'oxyde hydraté insoluble dans l'eau, qui protège l'oxyde.

CHAPITRE XII

LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

§ 153. **Introduction.** Les conducteurs du courant électrique se divisent en *conducteurs électroniques* et en *conducteurs ioniques.* Les premiers sont les métaux à l'état solide ou fondu. Ils réalisent le transport de l'électricité par le déplacement des *électrons* du gaz électronique (§§ 45 et 50) ; la présence de ces électrons, qui se déplacent facilement d'un atome à un autre à l'intérieur du métal, explique le phénomène de conductibilité des métaux. Le passage du courant dans les métaux ne provoque pas de modification chimique du matériau.

Certaines solutions de sels, d'acides et de bases, ainsi que certaines substances à l'état de fusion, en particulier les sels fondus, sont des conducteurs ioniques. Le transport de l'électricité dans les conducteurs s'effectue alors par la migration des *ions aussi bien positifs que négatifs.* Il existe aussi des substances qui possèdent une conductibilité mixte.

On dit souvent que le passage du courant à travers les conducteurs ioniques s'accompagne de phénomènes chimiques qui constituent l'*électrolyse.* Ceci n'est pas tout à fait exact. Par lui-même, le passage du courant à travers une solution ne provoque pas de transformations chimiques. Mais le courant arrive toujours par un fil métallique, si bien qu'aux endroits où le mécanisme de conductibilité change, les ions de l'électrolyte se déchargent (totalement ou partiellement) ou, inversement, les atomes ou les groupements atomiques neutres acquièrent une charge ; ce sont ces processus qui s'accompagnent de transformations chimiques. Ainsi, les transformations chimiques ont toujours lieu aux *électrodes.*

Dans l'électrolyse, l'électrode positive s'appelle *anode* et l'électrode négative *cathode.* Les ions négatifs, qui se dirigent vers l'anode, sont les *anions* (grec, « qui vont vers l'anode ») et les ions positifs sont les *cations* (« qui se dirigent vers la cathode »). On admettait autrefois que les ions se formaient dans les solutions (ou à l'état fondu) sous l'action du courant électrique. Cependant cette supposition ne s'est pas confirmée : dans les solutions (ou les alliages fondus) conductrices, les ions existent de façon indépendante du passage du courant. Les substances qui, en solution (ou à l'état fondu), sont constituées entièrement ou partiellement d'ions, s'appellent *électrolytes* *.

* Dans le langage technique, on appelle souvent électrolyte la solution conductrice elle-même.

§ 154. Théorie de la dissociation électrolytique. En 1805, Th. Grotthus élabora sa théorie de l'électrolyse, et notamment l'hypothèse suivant laquelle les particules des substances dissoutes étaient constituées de parties positives et de parties négatives et qu'elles s'orientaient régulièrement sous l'action d'un champ électrique, en se disposant en chaînes dans lesquelles la partie positive de chacune des particules était dirigée vers la cathode et la partie négative vers l'anode. Sous l'action du courant, les particules les plus voisines des électrodes se décomposaient et cédaient à ces dernières les ions correspondants. Avec quelques variantes cette conception fut généralement admise au siècle dernier jusqu'à ce que N. Kajander n'établisse, en 1881, qu'*il existe un parallélisme entre la conductibilité électrique des solutions aqueuses des acides et leur activité chimique*. Il montra, de même, que les acides ont une activité chimique et une conductibilité molaire plus grandes dans les solutions les plus diluées et que la nature du solvant exerce la même influence sur l'« énergie chimique des corps » et sur la conductibilité électrique de leurs solutions. Kajander énonça l'hypothèse de la possibilité de la dissociation des molécules d'acide en solution, en disant que « dans un volume donné d'acide en solution, le nombre des particules qui deviennent aptes aux échanges (appelons-les « particules rompues ») est proportionnel à la quantité de solvant ajouté et que seules ces molécules rompues sont réactives ».

Tous ces travaux ont préparé l'apparition de la *théorie de la dissociation électrolytique*, élaborée en 1887 par Svante Arrhenius.

Pour la fonder, il était important de comparer 1) les aptitudes des solutions aqueuses diluées des sels, des acides et des bases à conduire le courant électrique et 2) les écarts systématiques entre certaines propriétés de ces solutions (températures de congélation, d'ébullition, pression de vapeur saturée, pression osmotique, etc.) et les propriétés correspondantes des autres solutions diluées. Le parallélisme entre ces écarts et la conductibilité électrique fut également facile à établir sous une forme quantitative. Les solutions qui donnent lieu aux écarts les plus importants sont en général celles dont la conductibilité est la meilleure.

D'après la théorie de la dissociation électrolytique, les molécules des sels, des acides et des bases se dissocient en ions lors de leur dissolution dans l'eau.

La théorie d'Arrhenius a permis d'expliquer certaines particularités des propriétés chimiques des solutions d'électrolytes (la réaction d'hydrolyse, l'importance de la concentration des ions hydrogène, etc.). Les relations quantitatives qui en découlent pour les différentes propriétés des solutions (conductibilité électrique, température de congélation, etc.) se sont révélées concordantes avec les données expérimentales pour la majeure partie des électrolytes,

ce qui a aidé à faire reconnaître la justesse des principes fondamentaux de cette théorie. Toutefois, Arrhenius a, en définitive, considéré la solution d'un électrolyte comme un mélange mécanique des molécules du solvant et des ions et des molécules de l'électrolyte. Aussi sa théorie ne rendait pas compte des interactions entre ces particules et la cause essentielle du phénomène n'était pas expliquée.

Les travaux de I. Kabloukov, W. Nernst, H. Jones et d'autres ont contribué au développement de la théorie de la dissociation électrolytique. L'œuvre de Kabloukov a eu une importance particulièrement grande pour la formation d'une représentation exacte des interactions entre les particules des solutions d'électrolytes. S'inspirant surtout de la théorie générale des solutions de Mendéléev, il affirma que les *ions pouvaient entrer en interaction avec l'eau pour former des hydrates* (*de composition variable*). Dans sa thèse de doctorat (1891), Kabloukov écrit: « A notre avis, en décomposant les particules du corps dissous, l'eau forme avec les ions des combinaisons instables; pour Arrhenius, en revanche, les ions se déplacent librement, à la manière des atomes libres qui apparaissent lors de la dissociation des molécules des halogènes à température élevée. » Les développements ultérieurs de nos connaissances ont pleinement confirmé les conceptions de I. Kabloukov.

§ 155. L'ionisation des électrolytes pendant la dissolution. Les causes de la dissociation électrolytique. En dépit de la bonne concordance de ses nombreuses déductions avec l'expérience, la théorie de la dissociation électrolytique fut longue à être reconnue universellement. La raison principale en fut qu'il était impossible de comprendre la cause et la nature de ce phénomène, ni pourquoi les propriétés de l'atome neutre et de l'ion qui en était issu différaient à ce point, en se fondant sur la conception de l'atome indivisible qui était en vigueur au siècle dernier. Ce n'est qu'à la suite du développement des théories électroniques de la valence qu'il fut établi que la structure électronique et, par conséquent, les propriétés de l'ion et de l'atome neutre étaient différentes. De nos jours, il est naturel que l'ion sodium n'ait pas les mêmes propriétés que l'atome neutre. C'est que nous savons que les propriétés chimiques de l'atome de sodium sont conditionnées par la présence d'un électron faiblement lié, qui disparaît lorsque l'ion se forme.

Les causes physiques du phénomène de dissociation électrolytique apparurent à la lumière de la théorie électronique de la valence.

Les molécules ou les cristaux des composés à *liaison ionique* contiennent non les atomes neutres des éléments mais leurs ions; ainsi, le chlorure de sodium est constitué des ions Na^+ et Cl^-, non seulement dans ses solutions aqueuses mais dans un quelconque de

ses états. Les cristaux de sel de cuisine, tout comme les molécules NaCl à l'état de vapeur, sont constitués de ces ions. Ainsi, le développement de la théorie électronique de la valence a dispensé la théorie de la dissociation électrolytique d'avoir à rendre compte des processus de *formation* des ions des composés ioniques, puisque lors de la dissolution d'un tel électrolyte il ne se produit que la *séparation* des ions, et non leur formation. Le passage des ions dans la solution a lieu à la suite de l'établissement de liaisons entre les ions et les molécules du solvant (*solvatation des ions*) et, dans le cas particulier, les molécules d'eau (*hydratation des ions*).

Lors de la dissolution des substances dont les molécules sont fortement polaires (H_2SO_4 par exemple), il se produit un affaiblissement de la liaison entre les parties de la molécule de charges opposées, ce qui aboutit à la formation des ions. Ceci s'explique par le fait que la force d'attraction électrostatique entre les ions, égale d'après la loi de Coulomb à

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon r^2}$$

s'affaiblit dans les milieux à une perméabilité diélectrique ε (constante diélectrique) élevée. Les solvants doués d'un bon pouvoir de dissociation ont une perméabilité diélectrique élevée, tandis que ceux dont la perméabilité est faible (benzène) n'ont en général pas de pouvoir de dissociation.

Les développements ultérieurs de l'étude de la structure polaire des molécules ont permis d'expliciter partiellement l'importance de la perméabilité diélectrique, puisqu'en général, les valeurs élevées de cette dernière correspondent aux liquides à molécules fortement polaires.

Sous l'action des champs électriques, créés par les ions de l'électrolyte, les molécules polaires du solvant (de l'eau par exemple) sont attirées par les ions et s'orientent autour de ces derniers (fig. 129) ; à leur tour elles attirent des ions, affaiblissant ainsi leurs liaisons réciproques. Elles agissent de même sur les ions qui forment le réseau d'un cristal ionique (fig. 130).

Le phénomène, toutefois, ne se limite pas à ces influences. Si la dissociation se produit dans un solvant dont les molécules sont aptes à former des *liaisons hydrogène*, ce type d'interaction entre les molécules du solvant et les particules de l'électrolyte peut modifier profondément le déroulement du processus. Ainsi, dans les solvants à haut pouvoir de dissociation (H_2O, HF), ce sont précisément les interactions de cette sorte qui conditionnent la dissociation.

Nous avons vu (§ 25) que la liaison par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène est le fait des atomes des éléments les plus

électronégatifs. Les molécules d'eau peuvent établir des liaisons hydrogène non seulement entre elles mais aussi avec d'autres molécules contenant des atomes d'éléments fortement électronégatifs. Dans une telle interaction, les molécules d'eau se lient, par l'intermédiaire de leurs atomes d'hydrogène, avec les atomes les plus négatifs des autres molécules ou, au contraire, avec un atome d'hydrogène d'une autre molécule, si ce dernier a une charge positive suffisante, renforçant par là la polarité de sa liaison avec la molécule. Dans ce cas, la molécule d'eau peut attirer à elle cet hydrogène sous forme d'ion positif en formant un ion hydroxonium H_3O^+ (§ 25). C'est précisément grâce à une interaction de cette nature

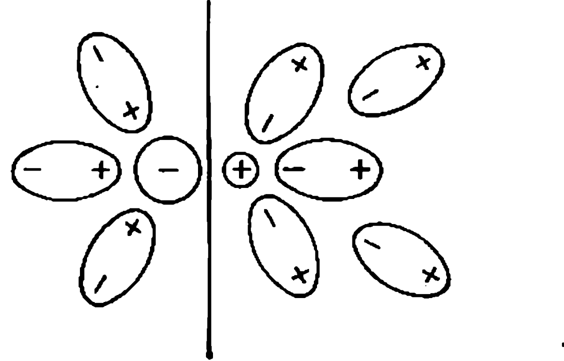


Fig. 129. Dissociation d'une molécule d'électrolyte sous l'action des molécules polaires du solvant

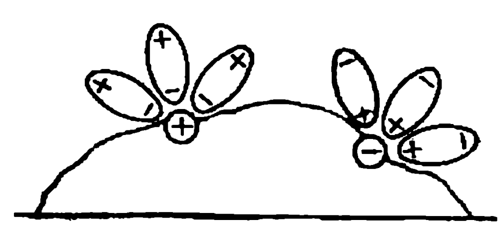


Fig. 130. Séparation des ions d'un cristal ionique lors de sa dissolution

que l'eau est capable de dissocier fortement certaines substances dont les réseaux cristallins sont non ioniques mais moléculaires (HCl par exemple). C'est pourquoi le chlorure d'hydrogène est fortement dissocié dans l'alcool éthylique, tandis qu'il l'est très faiblement dans le dinitrobenzène, quoique les perméabilités diélectriques de ces deux solvants soient très voisines.

Le travail de séparation des ions, lors de leur dissolution, est produit, en majeure partie, par leur solvatation (qui entraîne une diminution de l'énergie de Gibbs du système).

Une telle interaction avec les molécules du solvant est propre non seulement aux molécules ioniques mais aussi, quoique dans une moindre mesure, aux molécules *à liaison fortement polaire.* C'est cette interaction qui provoque la dissociation de ces molécules en ions. Seules les liaisons fortement polaires peuvent être l'objet d'un affaiblissement important; aussi l'acide acétique dissous dans l'eau se dissocie-t-il dans une certaine mesure en formant des ions hydrogène, tandis que les alcools et le sucre n'ont pas cette propriété.

§ 156. L'hydratation et la solvatation des ions en solution. Les conceptions précédentes de la formation des solutions ioniques obligent à supposer des interactions intenses entre les molécules du solvant et les ions tant lors du processus de dissolution que dans la solution elle-même. L'hydratation des ions dans les solutions aqueuses a été établie par les travaux de Kabloukov, Jones, etc. Elle se manifeste dans toutes les propriétés de ces solutions. L'une de ses conséquences est l'aptitude qu'ont de nombreux électrolytes à s'attacher une certaine quantité d'eau (sous forme d'eau de cristallisation), lors de leur dégagement des solutions. *C'est précisément l'hydratation des ions qui s'oppose à leur recombinaison en molécules.* L'interaction ion-dipôle est le plus intense lors de l'hydratation des ions positifs de faible rayon (Li^+ par exemple), surtout si leur charge est importante (Al^{3+}).

La relation entre le degré d'hydratation et les dimensions des ions apparaît quand on compare les conductibilités électriques des divers électrolytes. On peut s'attendre à ce que le meilleur conducteur soit le chlorure de lithium et le moins bon le chlorure de césium, puisque les rayons ioniques des cations à l'état cristallin augmentent de Li^+ à Cs^+. Ceci est confirmé par la comparaison des condictibilités électriques des chlorures fondus (*Tableau 33*).

Tableau 33

Conductibilité électrique des chlorures des métaux alcalins

Chlorure	Rayon d'un ion du métal Å	Conductibilité électrique	
		à l'état fondu	en solution aqueuse 0,01 N
LiCl	0,60	166,6	92,1
NaCl	0,95	135,5	102,0
KCl	1,32	103,5	122,4
CsCl	1,69	66,7	125,2

Toutefois, on observe la relation inverse dans les solutions aqueuses. Par suite de sa petite dimension l'ion Li^+ s'hydrate à un degré sensiblement plus grand, ce qui réduit notablement sa vitesse de déplacement dans la solution ; la faible conductibilité électrique du chlorure de lithium, par rapport aux autres chlorures, en découle. Le fort degré d'hydratation de Li^+ est confirmé par sa *chaleur d'hydratation élevée.*

La chaleur d'hydratation (ou *énergie d'hydratation*) *est la quantité d'énergie qui correspond au processus de passage des ions de l'état gazeux à l'état de solution.*

Pour expliciter l'importance des processus d'hydratation, étudions la dissolution d'un cristal ionique, de chlorure de potassium par exemple. Nous savons que pour réduire du sel en poudre, il faut dépenser une importante quantité d'énergie. Il est évident qu'une énergie encore plus grande sera nécessaire pour diviser le sel en ions isolés. Cette énergie est égale à 170 kcal/mole dans le cas du chlorure de potassium. La question se pose de savoir d'où provient cette importante quantité d'énergie nécessaire pour arracher les ions au cristal lorsque le chlorure de potassium se dissout. Ce processus s'effectue principalement grâce à l'énergie d'hydratation des ions. Dans le cas du chlorure de potassium, cette énergie représente (cf. *Tableau 34*) $81 + 84 = 165$ kcal/mole, c'est-à-dire

Tableau 34

Chaleur d'hydratation des ions (kcal/ion-g)

Ion	Chaleur d'hydratation	Ion	Chaleur d'hydratation	Ion	Chaleur d'hydratation
H^+	265	Rb^+	75	OH^-	122
Li^+	127	Cs^+	67	F^-	116
H_3O^+	110	Zn^{2+}	496	ClO_4^-	54
Ag^+	117	Mg^{2+}	467	Cl^-	84
Na^+	101	Cd^{2+}	439	Br^-	76
K^+	81	Ca^{2+}	386	NO_3^-	74
Tl^+	82	Sr^{2+}	353	I^-	67
NH_4^+	78	Ba^{2+}	320	SO_4^{2-}	265

qu'elle constitue la majeure partie de l'énergie nécessaire au dégagement des ions du cristal. L'énergie de l'agitation thermique fournit les $170 - 165 = 5$ kcal/mole restants si bien que la dissolution s'accompagne d'un emprunt d'énergie au milieu extérieur.

Lors de l'hydratation, les enveloppes électroniques des ions eux-mêmes peuvent subir des déformations importantes (polarisation des ions). Il est bien connu, par exemple, que la couleur des solutions contenant des ions cuivre ou cobalt dépend de leur hydratation.

Dans les *solutions non aqueuses*, les ions de l'électrolyte peuvent aussi lier les molécules du solvant. Dans ce cas, aux hydrates des ions il correspond des *solvates*.

La grande quantité d'énergie qui est dégagée par l'hydratation (ou la solvatation) des ions favorise dans une large mesure le processus de dissociation de l'électrolyte qui est, par lui-même, endothermique ; de plus, elle stabilise les ions en rendant difficile le processus de leur recombinaison mutuelle.

§ 157. Electrolytes forts et électrolytes faibles. Propriétés des solutions d'électrolytes faibles. Suivant leur faculté de dissociation, on distingue les électrolytes *forts* et les électrolytes *faibles*.

Les bases et les acides forts, ainsi que la majeure partie des sels, entrent dans la catégorie des électrolytes forts. Il s'agit non seulement de sels formés à partir d'une base ou d'un acide forts : les sels qui résultent de bases ou d'acides faibles font généralement, eux aussi, partie de cette catégorie. La majorité des électrolytes forts cristallisent en cristaux à réseau ionique, et souvent cette dénomination est réservée aux substances ayant ce réseau.

Les acides et les bases faibles, ainsi que certains sels sont des électrolytes faibles. Une grande partie des acides organiques, les phénols, les amines, les acides carbonique et cyanhydrique, des sels comme le chlorure de mercure ou le cyanure mercurique constituent des exemples de ces électrolytes.

Selon les conceptions modernes, les électrolytes forts sont complètement dissociés en ions dans les solutions de diverses concentrations, à l'exception des concentrations très élevées pour certaines électrolytes. (Les électrolytes forts seront étudiés aux § 158 et suivants.)

Le processus de dissociation des *électrolytes faibles* est réversible, car les ions de signe contraire qui se rencontrent dans la solution peuvent se recombiner en molécules. Pour un électrolyte de la forme B_2A, la dissociation peut être représentée par l'équation $B_2A \rightleftarrows 2B^+ + A^{2-}$.

Comme dans tout processus réversible, on y voit s'établir un équilibre. Il peut être caractérisé quantitativement par la constante d'équilibre (*constante de dissociation* K_d), qui est déterminée, pour les diverses solutions diluées d'un même électrolyte B_2A, par la relation

$$K_d = \frac{c^2_{B^+} \cdot c_{A^{2-}}}{c_m} \qquad \text{(XII, 1)}$$

où c_{B^+}, $c_{A^{2-}}$ et c_m sont respectivement les concentrations des ions et des molécules non dissociées de l'électrolyte.

La relation est applicable aux électrolytes faibles en solution diluée ; quand la solution est plus concentrée ou en présence d'autres électrolytes assez concentrés, il est nécessaire de remplacer les concentrations par des activités. Dans ces cas, la relation (XII, 1)

s'écrit:

$$K_{d,a}=\frac{a^2_{B^+}\cdot a_{A^{2-}}}{a_m} \qquad \text{(XII, 2)}$$

où a_{B^+}, $a_{A^{2-}}$ et a_m sont respectivement les activités des ions et des molécules non dissociées.

La constante de dissociation, déterminée à partir des activités par l'équation (XII, 2), est souvent appelée *constante de dissociation thermodynamique*. En pratique, si les activités ne sont pas données, on est souvent réduit à appliquer la relation (XII, 1) au lieu de (XII, 2), même à des solutions assez concentrées. La valeur de K_d ainsi calculée varie quelque peu avec la concentration de la solution. Elle est parfois dite *constante de dissociation conventionnelle*.

La variation de l'énergie de Gibbs au cours de la réaction de dissociation est déterminée par les équations (VIII, 21a) et (VIII, 32) des isothermes d'une réaction chimique lorsqu'on les exprime en fonction des activités:

$$-\Delta G_d = RT\left(\ln K_{d,a} - \ln \frac{a'^2_{B^+}\cdot a'_{A^{2-}}}{a'_m}\right)$$

Elle dépend de la composition de la solution (concentration de l'électrolyte donné et des autres solutés). Pour les conditions standard ($a'_{B^+} = a'_{A^{2-}} = a'_m = 1$), on peut écrire:

$$\Delta G^\circ_d = -RT \ln K_{d,a} \qquad \text{(XII, 3)}$$

Le *Tableau 35* rassemble les constantes de dissociation $K_{d,a}$ (ou K_d) de quelques acides et bases.

Tableau 35

Constantes de dissociation $K_{d,a}$ de quelques acides et bases faibles en solution aqueuse avec divers degrés de dissociation*

Electrolyte	Degré de dissociation	t °C	$K_{d,a}$	Electrolyte	Degré de dissociation	t °C	$K_{d,a}$
CH_3COOH	I	25	$1{,}754\cdot10^{-5}$	H_3PO_4	II	25	$6{,}34\cdot10^{-8}$
$HClO$	I	18	$2{,}95\cdot10^{-8}$		III	25	$1{,}26\cdot10^{-12}$
HIO_3	I	25	$1{,}69\cdot10^{-1}$	H_3BO_3	I	20	$5{,}84\cdot10^{-10}$
H_2SO_3	I	25	$1{,}3\cdot10^{-2}$		II	20	$1{,}8\cdot10^{-13}$
H_2CrO_4	I	25	$(1{,}8\cdot10^{-1})$		III	20	$1{,}6\cdot10^{-14}$
	II	25	$3{,}20\cdot10^{-7}$	NH_4OH	I	25	$(1{,}79\cdot10^{-5})$
H_3PO_4	I	25	$7{,}11\cdot10^{-3}$				

* On a indiqué entre parenthèses la constante de dissociation conventionnelle K_d.

Pour caractériser l'état d'un électrolyte faible en solution, on emploie aussi une grandeur appelée *degré de dissociation* α, qui est déterminée par la relation

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules dissociées}}{\text{nombre total de molécules dissoutes}}$$

La constante de dissociation est une grandeur propre à un électrolyte donné. A température invariable, elle garde une valeur constante pour un solvant donné. En revanche, le degré de dissociation caractérise l'état de l'électrolyte dans une solution de concentration donnée; il varie avec cette dernière. La probabilité des rencontres des ions en solution, ainsi que celle de leur recombinaison, augmente à mesure que la concentration s'élève. Aussi, *lorsque la concentration s'élève, le degré de dissociation diminue*. Inversement, il augmente avec l'abaissement de la concentration et tend vers l'unité ou 100 %.

Le degré de dissociation est lié à la constante de dissociation. Ainsi, dans le cas d'un électrolyte binaire BA (on appelle *binaires* les électrolytes dont chaque molécule forme deux ions), les concentrations des ions c_{B^+} et c_{A^-} (ou $c_{B^{2+}}$ et $c_{A^{2-}}$) et la concentration c_m des molécules non dissociées sont liées à la concentration totale de l'électrolyte par les relations

$$c_{B^+} = c_{A^-} = \alpha c$$

$$c_m = (1 - \alpha) c$$

En portant ces valeurs de c_{B^+}, c_{A^-} et c_m dans l'expression de la constante de dissociation, nous obtiendrons:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \qquad \text{(XII, 4)}$$

Ainsi que nous l'avons vu aux §§ 109-112, les solutions d'électrolytes s'écartent plus des propriétés des solvants purs que les solutions de non-électrolytes. Ces écarts sont déterminés par le nombre (la concentration) des particules de la substance dissoute. Dans le cas des solutions d'électrolytes, par suite de la dissociation des molécules de ces derniers en ions, le nombre de molécules dissoutes est inférieur au nombre total de particules. Par conséquent, il convient d'introduire un facteur correctif rendant compte de ce fait dans les équations (IX, 9), (XI, 11), (IX, 13) et (IX, 15) qui expriment la relation entre les propriétés d'une solution et sa concentration. Ainsi, la pression osmotique, déterminée par l'équation $\pi_c = cRT$ (IX, 15) dans le cas d'une solution diluée de non-électrolyte, sera inférieure à la pression osmotique π_0, observée pour une solution d'électrolyte. Pour que cette équation soit vraie dans ce

dernier cas, il est nécessaire d'y introduire un certain facteur i, supérieur à l'unité :

$$\pi_0 = icRT \qquad \text{(XII, 5)}$$

Ce facteur i est appelé *coefficient isotonique*. Il est égal au rapport de la pression osmotique observée à la pression osmotique calculée conformément à (IX, 15) :

$$i = \frac{\pi_0}{\pi_c} \qquad \text{(XII, 6)}$$

Si on a affaire à des électrolytes faibles, i est égal au rapport du nombre effectif des particules de la substance dissoute au nombre de particules qui existeraient s'il n'y avait pas de dissociation. Ce rapport peut être calculé de la façon suivante. Si la solution contenait avant la dissociation N molécules de soluté dont le degré de dissociation est α, le nombre de molécules dissociées sera αN; il y aura donc $(1 - \alpha)N$ molécules non dissociées. Si chaque molécule forme k ions en se dissociant, il y aura αNk ions après dissociation de αN molécules. Par conséquent, le nombre total de particules en solution (molécules non dissociées et ions) sera égal à

$$(1 - \alpha) N + \alpha Nk = [1 + \alpha (k - 1)] N$$

Donc, le coefficient isotonique est :

$$\left.\begin{aligned} i &= \frac{[1 + \alpha (k - 1)] N}{N} \\ \text{ou} \qquad i &= 1 + \alpha (k - 1) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII, 7)}$$

Dans le cas d'un électrolyte binaire mono-monovalent (on appelle ainsi un électrolyte qui forme un anion et un cation à une charge), comme NaCl par exemple, ou di-divalent, comme $CuSO_4$, on a :

$$k = 2 \text{ et } i = 1 + \alpha$$

Pour un électrolyte mono-divalent (Na_2SO_4), on a :

$$k = 3 \text{ et } i = 1 + 2\alpha$$

et pour un électrolyte mono-trivalent (Na_3PO_4) :

$$k = 4 \text{ et } i = 1 + 3\alpha$$

et ainsi de suite. Il est évident que le coefficient isotonique dépend de la concentration de la solution et qu'il croît à mesure que cette dernière diminue en tendant vers une limite déterminée pour chaque électrolyte donné, qui correspond à la complète dissociation des molécules en ions.

Ce même coefficient i est utilisé dans d'autres relations, qui expriment les propriétés des solutions diluées. L'équation $\Delta T_3 = Kc$

(IX, 11), qui caractérise l'abaissement du point de congélation, s'écrit:

$$\Delta T_3 = iKc \tag{XII, 8}$$

De même, le coefficient isotonique intervient dans l'équation qui détermine l'élévation du point d'ébullition.

Ces relations permettent de déterminer le degré de dissociation par la mesure des diverses propriétés de la solution. Les valeurs du coefficient i (ou du degré de dissociation α), obtenues à la suite de la mesure de la pression osmotique, de la température de congélation des solutions ou de la conductibilité électrique des électrolytes faibles, concordent bien entre elles.

Examinons l'influence de la présence d'un électrolyte étranger sur la dissociation. Il faut distinguer deux cas: le premier, lorsque les deux électrolytes ont un ion identique, et le second, lorsqu'ils n'en ont pas. Cette influence est généralement plus forte dans le premier cas. Comme les propriétés d'un ion libre ne dépendent pas de sa provenance, la constante de dissociation de chacun des électrolytes devra tenir compte de la concentration (ou de l'activité) totale de l'ion semblable. Par suite, le degré de dissociation d'un acide faible dans une solution tombe brutalement lorsqu'on ajoute un acide fort. L'influence inverse ne peut pas être importante.

Lorsque les électrolytes n'ont pas d'ions semblables, l'influence de l'addition de l'un d'eux à une solution de l'autre ne se manifeste que par un changement des propriétés globales de la solution, par une modification de l'activité des ions en solution.

§ 158. Les électrolytes forts. Déjà les travaux de Mendéléev, contenant une critique de la théorie de la dissociation électrolytique, établissaient que, très souvent, les déductions de cette théorie ne concordaient pas avec l'expérience. Les résultats expérimentaux montraient, en particulier, que la loi d'action de masse ne s'appliquait pas à la dissolution des électrolytes forts. Les études ultérieures ont abouti à la théorie des électrolytes forts qui repose sur le principe suivant lequel les *électrolytes forts sont pratiquement en totalité dissociés en ions non seulement dans les solutions diluées mais aussi dans des solutions assez concentrées* *. Cela est conforme à la représentation que nous donnions, au § 156, du mécanisme de la formation des solutions d'électrolytes et de l'hydratation des ions. De plus, lors de l'étude des proporiétés spectrales et optiques de ces solutions d'électrolytes forts, on ne constate pas la présence de molécules non dissociées, tandis que celles-ci apparaissent dans les solutions d'électrolytes faibles.

* L'hypothèse selon laquelle les électrolytes forts existent exclusivement à l'état d'ions séparés n'est pas fondée lorsque la concentration est *élevée*.

La théorie de la dissociation des électrolytes faibles ne considère que l'interaction entre les ions de chaque paire donnée et analyse le processus de dissociation d'une *molécule*, ainsi que sa formation à partir d'ions. En revanche, la théorie des électrolytes *forts* doit tenir compte de l'ensemble des interactions de chaque ion donné avec tous les autres ions de son entourage, quels que soient leurs signes. Comme les ions de même signe se repoussent mutuellement et que ceux de signes contraires s'attirent, le voisinage de chaque ion de la solution est constitué d'ions de signe contraire; les ions de même signe se placent en général plus loin de lui (aussi les attractions dominent-elles la répulsion).

Ainsi, chaque ion est entouré comme d'un essaim d'ions (*atmosphère ionique*). Par ailleurs, chacun des ions constituant cette atmosphère est évidemment, à son tour, le centre de l'atmosphère ionique qui l'entoure. En définitive, une tendance à une disposition plus ou moins régulière des ions apparaît dans la solution. Cette disposition est, dans une certaine mesure, analogue à la disposition des ions dans les cristaux ioniques correspondants, mais elle s'en distingue d'abord par une plus grande distance entre les ions, puis par la présence du solvant. Les molécules du solvant ne se bornent pas à se trouver entre les ions, elles entrent en interaction avec ces derniers en formant des solvates, ce qui influence les propriétés des ions, ainsi que celles des molécules du solvant. Evidemment, l'agitation thermique des particules perturbe dans une mesure plus ou moins grande cette régularité de la disposition des ions.

Dans les solutions d'électrolytes forts, par suite d'une plus forte concentration des ions que dans les solutions d'électrolytes faibles de même concentration, l'interaction électrostatique entre ions prend une importance relativement plus grande.

En élaborant les principes de la théorie quantitative des électrolytes forts (1923), Debye et Hückel voulaient rendre compte de l'influence de cette interaction électrostatique entre ions sur les différentes propriétés des solutions. Cette théorie, qui considère l'interaction de chaque ion avec l'atmosphère ionique qui l'entoure, a permis d'établir une relation quantitative entre le rayon de cette atmosphère et la concentration de l'électrolyte, de déterminer la vitesse de rétablissement de l'atmosphère ionique lors du déplacement de l'ion (temps de relaxation, cf. § 167) et de résoudre d'autres problèmes importants, ayant trait aux processus de passage du courant dans une solution. Toutefois, cette théorie repose sur des hypothèses simplifiantes et elle ne peut s'appliquer qu'aux solutions de très faible concentration.

La principale hypothèse simplifiante de cette théorie consiste à ne pas tenir compte des processus de solvatation des ions. On considère non les interactions entre des ions mais celles entre un

ion et l'atmosphère ionique qui l'entoure et on détermine la variation de la densité de charge dans l'atmosphère ionique en fonction de la distance à l'ion central. Ce calcul est fondé sur l'application de la loi de la répartition statistique des ions dans le champ de forces créé par l'ion central. De plus, pour calculer le potentiel, on considère, au lieu des charges des ions constituant l'atmosphère ionique, le champ électrique continu qui correspond à cette dernière. La densité de charge en différents points du champ est prise proportionnelle à la concentration excédentaire des ions d'une espèce donnée. Ce remplacement des charges par un champ continu permet l'application des lois plus simples de l'électrostatique des milieux continus; en revanche, les résultats s'en trouvent faussés.

On trouvera au § 159 certaines relations auxquelles conduit cette théorie. Dans l'ensemble, malgré sa grande complexité mathématique, cette théorie ne s'applique qu'aux solutions dont la concentration ne dépasse pas 0,01-0,05 N. V. Sémentchenko a établi, en 1922, qu'il pouvait se produire une *association* des ions dans les solutions plus concentrées, lorsque des ions de charges opposées se rapprochent et s'influencent l'un l'autre (bien que leur interaction ne soit pas aussi intense que dans les cas caractéristiques de formation de molécules).

Conformément à la théorie des électrolytes forts, l'attraction mutuelle des ions s'intensifie, quand la concentration de la solution augmente, par suite de la diminution de la distance moyenne entre les ions. Cette intensification provoque une modification des propriétés dans le sens qui résulterait d'une combinaison partielle des ions en molécules, c'est-à-dire qu'elle aboutit à une diminution du degré de dissociation. Aussi l'élévation de la concentration (même lors de la dissociation complète de l'électrolyte) a une influence sur les propriétés de la solution analogue, dans une certaine mesure, à celle qu'aurait une diminution du degré de dissociation.

Toutefois, cette théorie, fondée sur des méthodes purement physiques, ne tient pas compte de la spécificité des interactions chimiques, qui a assurément lieu.

§ 159. Propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes. Les calculs thermodynamiques des propriétés des solutions d'électrolytes forts reposent actuellement sur l'utilisation d'une grandeur introduite par Lewis et appelée *activité d'un électrolyte* ou *activité de ses ions*. L'*activité* est déterminée comme la *grandeur qui, substituée aux concentrations dans les équations thermodynamiques pour les systèmes simples, rend ces dernières valables pour les solutions considérées* (§ 117). Dans les solutions d'électrolytes forts, on prend pour état standard non l'état pur de la substance considérée, mais

l'état de la solution qui correspond à la dissociation complète de l'électrolyte, en l'absence d'interaction parasitaire entre ses ions.

On peut dire que l'activité exprime la concentration active de l'électrolyte en solution, en rendant compte globalement de l'influence (s'il y a lieu) de la dissociation incomplète des molécules, de l'attraction mutuelle des différents ions, de l'hydratation des ions et d'autres effets. Dans le cas des solutions diluées à l'infini, l'activité de l'électrolyte est égale, à la limite, à sa concentration; elle est inférieure à cette dernière dans les autres cas. La concentration peut être exprimée de différentes façons. Nous l'exprimerons par la molalité m, comme il est généralement convenu de le faire pour les solutions d'électrolytes.

Au lieu de l'activité a, on considère souvent le *coefficient d'activité* γ, déterminé par la relation

$$\gamma_m = \frac{a}{m} \qquad \text{(XII, 9)}$$

γ est égal à l'unité pour les solutions diluées à l'infini; lorsque la concentration s'élève, γ commence par diminuer, puis il augmente, tout en restant inférieur à l'unité.

La dissociation incomplète des molécules, l'attraction mutuelle des ions, leur hydratation et d'autres effets influent sur les différentes propriétés des solutions. Leur influence totale sur l'une quelconque des propriétés thermodynamiques peut être exprimée par l'intermédiaire du coefficient d'activité de l'électrolyte dans la solution donnée. Aussi le coefficient d'activité et l'activité peuvent être déterminés par la mesure des diverses propriétés des solutions: température de congélation, température d'ébullition, pression de vapeur saturée, pression osmotique, force électromotrice (f.é.m.) d'une pile galvanique (voir plus bas), etc. Ces diverses déterminations conduisent à des valeurs pratiquement identiques (cf. par exemple *Tableau 36*).

Tableau 36

Coefficient d'activité γ du chlorure de potassium en solution aqueuse, à 25 °C

Molalité de la solution m	Coefficient d'activité γ	
	d'après les points de congélation	d'après la f. é. m.
0,005	0,940	0,926
0,01	0,903	0,899
0,05	0,821	0,815
0,1	0,779	0,764

En mesurant l'un de ces paramètres (la température de congélation ou la pression osmotique) et en tirant du résultat obtenu le coefficient d'activité γ (ou l'activité a), il est possible de déterminer les autres propriétés de la solution. Sans entrer dans le détail des calculs, citons, pour diverses concentrations des solutions, les valeurs des coefficients d'activité de quelques électrolytes (*Tableau 37*), afin de montrer, dans les différents cas, les écarts entre l'activité et la concentration de l'électrolyte.

Tableau 37

Coefficients d'activité moyens des électrolytes en solution aqueuse, à 25 °C

Molalité de la solution m	Coefficients d'activité moyens					
	HCl	NaCl	KCl	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
0,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,001	0,965	0,966	0,965	—	—	—
0,005	0,930	0,928	0,927	—	0,643	—
0,01	0,906	0,903	0,902	0,899	0,545	0,721
0,02	0,878	0,872	0,869	0,860	0,455	—
0,05	0,833	0,821	0,817	0,805	0,341	0,514
0,10	0,798	0,778	0,770	0,759	0,266	0,432
0,20	0,768	0,732	0,719	0,719	0,210	—
0,50	0,769	0,680	0,652	0,681	0,155	0,267
1,00	0,811	0,656	0,607	0,667	0,131	0,206
1,50	0,898	0,655	0,587	0,671	—	0,172
2,00	1,011	0,670	0,578	0,685	0,125	0,154
3,00	1,31	0,719	0,574	—	0,142	—
4,00	1,74	0,791	0,581	—	0,172	—

On utilise dans l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes, la notion *de force ionique d'une solution*; elle est définie comme la demi-somme * des produits des concentrations des divers ions de la solution par le carré de leurs charges $n_{e,\,i}$:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i n_{e,\,i}^2 \qquad \text{(XII, 10)}$$

Ainsi lorsque 1 000 g de solution contiennent 0,01 mole de $CaCl_2$ et 0,1 mole de Na_2SO_4 on aura :

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 2^2) = 0{,}33$$

* Il arrive qu'on la définisse comme la somme de ces produits.

Si la solution ne contient que des ions à une charge (c'est-à-dire que l'électrolyte est mono-monovalent), la force ionique est numériquement égale à leur teneur molaire totale dans la solution.

La règle suivante est empirique; elle peut être établie théoriquement dans le cas des solutions très diluées. *Règle de la force ionique: le coefficient d'activité γ d'un électrolyte donné en solution ne dépend que de la force ionique de la solution; il reste constant pour une même valeur de celle-ci, indépendamment de la nature des autres électrolytes en solution.* Dans les solutions aqueuses, cette règle s'applique lorsque μ est au plus égal à 0,02.

§ 160. Propriétés chimiques des solutions d'électrolytes. Toutes les propriétés propres aux solutions d'électrolytes se manifestent avec une intensité particulière dans les cas où le degré de dissociation est voisin de l'unité. Aussi nous examinerons surtout les propriétés des électrolytes forts, complètement dissociés dans des solutions pas trop concentrées. Une particularité de ces solutions est que les propriétés chimiques de l'électrolyte y sont, pour ainsi dire, la somme des propriétés des ions correspondants. Cela s'explique logiquement: s'il n'existe pratiquement pas de molécules non dissociées dans la solution, celles-ci n'influent pas sur les propriétés de la solution. Par suite, on constate l'apparition, chez les électrolytes, de propriétés chimiques *communes* à tous les électrolytes contenant un ion d'une espèce donnée. Ainsi, tous les chlorures et l'acide chlorhydrique contiennent un ion chlore, ils ont tous la propriété caractéristique de former un précipité de AgCl en réagissant avec $AgNO_3$. De telles réactions de groupement sont largement utilisées en chimie analytique. Toutes les propriétés acides, par exemple, sont conditionnées par l'ion hydrogène: aptitude à faire virer au rouge le tournesol ou le méthylorange, à faire changer de couleur d'autres indicateurs, à dissoudre certains métaux en dégageant de l'hydrogène et en formant des sels, à neutraliser les bases, etc. Il est facile de s'assurer que dans tous ces processus, l'acide réagit non par son anion ou ses molécules non dissociées mais précisément par son ion hydrogène. *Plus la concentration des ions hydrogène est grande, plus toutes les propriétés acides d'une solution se manifestent avec intensité.* De même, toutes les propriétés communes aux bases sont le fait des ions hydroxyle. *Plus la concentration des ions hydroxyle est grande, plus les propriétés basiques d'une solution sont fortes.* Les propriétés de groupement comprennent encore les colorations des solutions, dues à la présence d'un certain ion (couleur bleue des ions Cu^{2+} hydratés, couleur verte des ions Ni^{2+}).

Les valeurs de la conductibilité électrique et de la capacité calorifique sont la somme des propriétés des ions d'une solution. Cette additivité n'est rigoureuse que pour les solutions diluées à l'infini.

§ 161*. Le produit de solubilité. Considérons la solution saturée d'un électrolyte fort, de la forme B_2A_3, en équilibre avec ses cristaux. Cet équilibre peut être représenté par l'équation

$$B_2A_{3\,\mathrm{crist}} \rightleftarrows 2B^3 + 3A^2$$

La constante d'équilibre sera :

$$K_{d,a} = \frac{a^2_{B^{3+}} \cdot a^3_{A^{2-}}}{a_{B_2A_3}} \qquad \text{(XII, 11)}$$

où $a_{B^{3+}}$ et $a_{A^{2-}}$ sont les activités des ions dans la solution;
$a_{B_2A_3}$ l'activité de l'électrolyte en dépôt.

Comme $a_{B_2A_3}$ est constant pour une température donnée, le numérateur du membre droit de l'équation précédente est, lui aussi, constant à temperature invariable:

$$a^2_{B^{3+}} \cdot a^3_{A^{2-}} = L_a \qquad \text{(XII, 12)}$$

La constante L_a s'appelle *produit de solubilité*.

Dans le cas particulier d'un électrolyte binaire, du chlorure d'argent par exemple, on a:

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = L_a \qquad \text{(XII, 13)}$$

où a_{Ag^+} et a_{Cl^-} sont les activités des ions dans la solution.

Si la solution ne contient pas d'autres électrolytes formant des ions argent ou des ions chlore, on peut écrire:

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{L_a}$$

Lorsque la solution ne contient pratiquement pas d'autres électrolytes, il est légitime, compte tenu de la faible solubilité du chlorure d'argent, de remplacer les activités par les concentrations. On a alors :

$$c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = L \qquad \text{(XII, 14)}$$

et la solubilité du chlorure d'argent est égale à

$$c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = \sqrt{L}$$

Quand on ajoute à une solution saturée de chlorure d'argent un électrolyte ayant un ion commun avec lui, du chlorure de sodium par exemple, l'augmentation de la concentration totale des ions Cl^- provoque une diminution de la concentration des ions Ag^+ telle que le produit de ces concentrations (des activités, dans le cas général) reste invariable. En définitive, une fraction du chlorure d'argent en solution précipite en formant un dépôt, ce qui signifie que sa solubilité a diminué. L'addition de tout autre électrolyte contenant Cl^- (ou Ag^+) a un effet semblable. Ce phénomène est largement utilisé dans l'analyse quantitative; pour provoquer la précipitation la plus complète possible, on ajoute le réactif précipitant en quantité excessive.

L'addition d'un électrolyte ne contenant pas d'ions chlore ou argent ne peut modifier la solubilité du chlorure d'argent que dans la mesure où l'accroissement de la force ionique de la solution entraîne une variation des coefficients d'activité et, par conséquent, des activités elles-mêmes des ions Ag^+ et Cl^-.

On trouvera au *Tableau 38* les produits de solubilité de quelques électrolytes peu solubles.

Tableau 38

Produit de solubilité *L* de quelques électrolytes peu solubles dans l'eau

Substance	t °C	L	Substance	t °C	L
$CaSO_4$	25	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$Al(OH)_3$	25	$5 \cdot 10^{-33}$
$PbSO_4$	25	$1,58 \cdot 10^{-8}$	AgI	25	$8,3 \cdot 10^{-17}$
$Ca(OH)_2$	25	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$Zn(OH)_2$	25	$4,5 \cdot 10^{-17}$
$Mg(OH)_2$	25	$9 \cdot 10^{-12}$	FeS	25	$5 \cdot 10^{-18}$
AgCl	20	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$Cr(OH)_2$	25	$1,0 \cdot 10^{-17}$
$BaSO_4$	25	$1,5 \cdot 10^{-9}$	PbS	25	$8 \cdot 10^{-30}$
$Mn(OH)_2$	25	$2 \cdot 10^{-13}$	$Fe(OH)_3$	25	$6 \cdot 10^{-38}$

Exemple. La solubilité dans l'eau du carbonate d'argent (Ag_2CO_3) est de $1,16 \cdot 10^{-4}$ mole/l à 25 °C. Soit à déterminer son produit de solubilité à cette température. (Compte tenu de la très faible concentration de la solution et de l'absence d'autres substances dissoutes, on peut admettre que les concentrations des ions sont confondues avec leurs activités.)

Solution. Nous déterminons que la concentration des ions CO_3^{2-} dans la solution saturée est $c_{CO_3^{2-}} = 1,16 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme/l et que celle des ions Ag^+ est deux fois plus grande: $c_{Ag^+} = 2,32 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme/l.

L'équilibre dans le système considéré peut être représenté par l'équation

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-}$$

D'où

$$L = c^2_{Ag^+} \cdot c_{CO_3^{2-}} = (2,32 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (1,16 \cdot 10^{-4}) = 6,24 \cdot 10^{-12}$$

§ 162. La dissociation électrolytique de l'eau. Concentration des ions hydrogène. Quoique l'eau soit souvent considérée comme une substance pratiquement indissociable en ions, elle se dissocie en fait dans une très faible mesure suivant l'équation

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (XII, 15)$$

On sait (§ 25) que les ions H^+ forment toujours dans l'eau des ions hydroxonium H_3O^+. Mais puisque cela ne se manifeste pas dans les résultats, nous continuerons à parler des ions H^+ pour simplifier.

Lorsqu'une solution contient un acide, les ions hydrogène influent sur l'état d'équilibre de la réaction (XII, 15). Les ions hydroxyle des solutions contenant une base modifient eux aussi de façon correspondante cet équilibre. Celui-ci est déterminé par la constante de dissociation, exprimée dans le cas général, en fonction des activités, par

$$K_{d,a}=\frac{a_{H^+}\cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (XII, 16)$$

Les activités peuvent être remplacées par les concentrations, lorsqu'il s'agit de solutions diluées ou d'eau pure :

$$K_d=\frac{c_{H^+}\cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \qquad (XII, 17)$$

Dans la réaction de dissociation de l'eau, l'équilibre est très fortement déplacé dans la direction de l'eau non dissociée, toutefois il s'établit très facilement, ce qui rend la réaction (XII, 15) très importante pour de nombreuses propriétés des solutions aqueuses. Le degré de dissociation de l'eau est très faible, aussi on n'introduit pas d'erreur sensible en considérant que l'activité (ou la concentration) des molécules non dissociées a_{H_2O} (ou c_{H_2O}) est invariable ; si bien qu'en l'identifiant à la constante de dissociation, on peut écrire les relations (XII, 16) et (XII, 17) sous la forme :

$$a_{H^+}\cdot a_{OH^-}=K_E \qquad (XII, 18)$$

ou

$$c_{H^+}\cdot c_{OH^-}=K_E \qquad (XII, 19)$$

où $K_E = K_{d,a}\cdot a_{H_2O}$ (ou $K_E = K_d\cdot c_{H_2O}$) est une constante, appelée *produit ionique de l'eau.*

La constante de dissociation et le produit ionique de l'eau ont été mesurés, de nos jours, par plusieurs méthodes indépendantes les unes des autres ; les résultats de ces mesures concordent de façon satisfaisante. Les valeurs du produit ionique de l'eau à différentes températures sont rassemblées au *Tableau 39*.

A 25 °C, le produit ionique de l'eau est $K_E = 1{,}008\cdot10^{-14}$. Puisque dans de l'eau pure, tout comme dans n'importe quel autre milieu neutre, $a_{H^+} = a_{OH^-}$ (ou $c_{H^+} = c_{OH^-}$) *, on a à 25 °C :

$$a_{H^+}=a_{OH^-}=\sqrt{K_E}=1{,}004\cdot10^{-7} \text{ ion-gramme par litre}$$

Donc, le degré de dissociation est :

$$\alpha=\frac{a_{H^+}}{55{,}5}=\frac{1{,}004\cdot10^{-7}}{55{,}5}\cdot1{,}8\cdot10^{-9}$$

où $55{,}5 = c_{H_2O}$ est le nombre de moles d'eau par litre à 25 °C.

* C'est la condition de la neutralité.

Tableau 39

Produit ionique K_E, concentrations c_{H^+} et c_{OH^-} des ions dans l'eau et potentiel d'hydrogène pH de l'eau

t °C	K_E	$c_{H^+} = c_{OH^-}$	pH
0	$1,139 \cdot 10^{-15}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	7,474
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,004 \cdot 10^{-7}$	6,998
50	$5,474 \cdot 10^{-14}$	$2,339 \cdot 10^{-7}$	6,631
100	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	6,12

Dans les milieux non neutres, les activités a_{H^+} et a_{OH^-} ne sont pas égales. Toutefois, ainsi que l'établit l'égalité (XII, 18), elles sont toujours inversement proportionnelles entre elles. Ainsi, lorsqu'on ajoute un acide à de l'eau, on augmente la concentration des ions hydrogène, et donc la valeur de a_{H^+}; mais aussi, on renforce par là le sens inverse de la réaction (XII, 15), une partie des H^+ ajoutés se recombine à une quantité de OH^- en formant des molécules H_2O. Il en résulte une décroissance de a_{OH^-}. L'équilibre s'établit quand le produit des activités des ions reprend la valeur qu'il avait avant l'addition de l'acide. Ainsi, *toute augmentation de la concentration des ions hydrogène provoque la diminution correspondante de la concentration des ions hydroxyle, et inversement.*

La relation univoque entre ces grandeurs peut servir à caractériser l'acidité ou l'alcalinité des divers milieux. Les propriétés acides sont déterminées par l'action des ions hydrogène et l'acidité d'un milieu peut être caractérisée quantitativement par l'activité a_{H^+}. Les propriétés alcalines sont, de même, déterminées par l'action des ions hydroxyle et l'alcalinité d'un milieu peut être quantitativement exprimée par l'activité a_{OH^-}. Grâce à l'univocité de la relation entre ces grandeurs, il est possible de recourir à l'une d'entre elles pour caractériser tant l'acidité que l'alcalinité. Il est évident qu'elles sont équivalentes à cet égard. On a convenu d'utiliser l'*activité des ions hydrogène.*

Dans les milieux acides a_{H^+} est plus grande que dans l'eau pure et elle augmente avec l'acidité. Dans les milieux alcalins, a_{H^+} est plus petite que dans l'eau pure et sa valeur diminue à mesure que l'alcalinité augmente. Toutefois, en pratique, on ne se sert pas de la grandeur a_{H^+} elle-même, mais du pH déterminé par la relation

$$pH = -\log a_{H^+} \qquad \text{(XII, 20)}$$

ou, dans le cas des solutions diluées, par l'égalité

$$pH = -\log c_{H^+} \qquad (XII, 21)$$

Ainsi, le pH *est une grandeur qui caractérise l'activité (ou la concentration) des ions hydrogène ; elle est numériquement égale au logarithme décimal, changé de signe, de cette activité (ou de cette concentration exprimée en ions-grammes par litre)*. A 25 °C, pH = 7 dans les milieux neutres ; pH < 7 dans les milieux acides, et il est d'autant plus petit que le milieu est acide ; pH > 7 dans les milieux alcalins, et il est d'autant plus grand que le milieu est alcalin.

Il ne faut pas oublier toutefois que cette caractéristique de la neutralité n'est valable qu'à des températures voisines de 25 °C. En revanche, la relation $a_{H^+} = a_{OH^-}$ reste vraie pour un milieu neutre, quelle que soit la température. La réaction (XII, 15) est endothermique ($\Delta H = 13\,600$ cal/mole), aussi l'élévation de la température y provoque un déplacement de l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire que le degré de dissociation de l'eau s'accroît. Par conséquent, dans toute solution donnée, les concentrations et les activités des ions hydrogène et hydroxyle seront, à des températures élevées, plus grandes qu'à 25 °C et plus petites dans le cas contraire. En particulier, pH = 7,97 à 0 °C, et pH = 6,12 à 100 °C dans un milieu neutre.

§ 163. Les solutions tampons. Il est souvent nécessaire, en pratique, d'avoir une solution ayant un pH stable, en dépit de telle ou telle influence. *Les solutions tampons sont des solutions dont la concentration en ions hydrogène ne varie pas ; par conséquent, elles ont un pH déterminé qui ne dépend presque pas du degré de dilution et qui se modifie faiblement quand on ajoute à la solution des petites quantités d'acide ou d'alcali forts.* Les solutions contenant un acide ou une base faibles, en même temps que le sel qui leur correspond, sont douées de cette propriété.

Examinons par exemple la solution contenant de l'acide acétique et de l'acétate de sodium CH_3COONa. L'équilibre dans le processus de dissociation de l'acide est caractérisé par la constante de dissociation

$$K_d = \frac{c_{CH_3COO^-} \cdot c_{H^+}}{c_{CH_3COOH}} \qquad (a)$$

La présence de l'acétate de sodium, qui se dissocie dans une grande mesure, accroît à un tel point la concentration des ions CH_3COO^- que la dissociation de l'acide lui-même est pratiquement presque inhibée. C'est pourquoi, on peut remplacer dans l'expression (a) c_{CH_3COOH} — concentration des molécules non dissociées — par la concentration totale de l'acide acétique dans la solution c_{ac}. La concentration des ions acétate est pratiquement égale à $\alpha \cdot c_{sel}$, produit de la concentration du sel en solution par son degré de dissociation. Nous obtenons, en définitive :

$$c_{H^+} = K_d \frac{c_{ac}}{c_{sel} \cdot \alpha}$$

de plus, dans le cas des solutions diluées, on peut prendre $\alpha = 1$.

Cette relation montre que c_{H^+} dépend surtout du *rapport* des concentrations du sel et de l'acide. Aussi le fait d'étendre la solution est presque sans effet sur c_{H^+}. Effectivement, lorsque les concentrations de l'acide et du sel passent de 0,1 à 0,001 N, le pH de la solution ne tombe que de 4,63 à 4,73 (cette faible modification du pH résulte d'une certaine variation du degré de dissociation du sel).

L'addition de petites quantités d'acide ou d'alcali forts influe aussi relativement peu sur le pH. Cela est dû à ce que les ions H^+ de l'acide se lient aux ions acétate du sel pour former des molécules non dissociées d'acide acétique; si on ajoute un alcali, celui-ci se combine avec l'acide acétique en formant l'acétate correspondant.

§ 164. Vitesses d'ions. Nombres de transport. Examinons maintenant le *passage du courant* dans les solutions. Nous ne considérerons ici que le passage proprement dit, réservant l'étude des processus aux électrodes pour un prochain chapitre.

En l'absence du champ électrique extérieur, les ions en solution oscillent ou accusent un mouvement de translation désordonné, puisque toutes les directions des migrations sont équivalentes. Lorsqu'on applique un champ extérieur, le mouvement des ions reste pour l'essentiel désordonné, mais l'une des directions devient privilégiée, et ceci avec d'autant plus d'intensité que le *gradient du potentiel* est grand, c'est-à-dire que la chute de potentiel pour 1 cm est importante. *La vitesse d'un ion est la grandeur de cette migration privilégiée dans la direction de l'une des électrodes.* Elle est exprimée en cm/s.

Pour comparer les vitesses des ions, on les rapporte en général à un gradient du potentiel égal à 1 volt/cm; dans ce cas, elles sont dites *vitesses absolues*. Puisque les vitesses sont prises proportionnelles au gradient du potentiel, la dimension de la vitesse absolue est exprimée en $\frac{\text{cm}^2}{\text{volt}\cdot\text{s}}$. Ces vitesses sont très petites dans les conditions usuelles: elles représentent de 0,0005 à 0,0003 cm²/volt·s (*Tableau 40*).

Tableau 40

Vitesses absolues v (cm²/volt·s) des ions à 25 °C

Cation	v_+	Cation	v_+	Anion	v_-	Anion	v_-
H^+	0,003620	Ba^{2+}	0,000659	OH^-	0,002050	$C_2H_3O_2^-$	0,000424
K^+	0,000762	Ca^{2+}	0,000616	Cl^-	0,000791	ClO_4^-	0,000705
Ag^+	0,000642	Sr^{2+}	0,000616	NO_3^-	0,000740	SO_4^{2-}	0,000827
Na^+	0,000520	Mg^{2+}	0,000550	HCO_3^-	0,000461	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,001140

On remarque les vitesses élevées des ions hydrogène et hydroxyle. Cette propriété est liée à l'échange d'ions hydrogène qui se produit toujours entre les ions hydroxonium H_3O^+ et les molécules d'eau, ainsi qu'entre les molécules d'eau et les ions hydroxyle OH^-. Ces échanges sont régis par les équations

$$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$$

$$H_2O + OH^- = OH^- + H_2O$$

Ces processus se produisent à une vitesse tellement élevée que la durée moyenne d'existence d'un ion H_3O^+ donné n'est que de 10^{-11} s dans les conditions habituelles. Lorsque aucun champ électrique extérieur n'est appliqué, ces processus ne sont pas orientés dans l'espace et ils se déroulent dans toutes les directions avec une même intensité. Sous l'action d'un champ extérieur, l'une des directions devient d'autant plus privilégiée que le gradient du potentiel est élevé.

Les vitesses du cation et de l'anion, respectivement v_+ et v_-, ne sont en général pas égales dans une solution donnée; aussi les grandeurs qui caractérisent la quantité d'électricité transportée par les ions d'une espèce donnée sont-elles précieuses. Ces grandeurs sont appelées *nombres de transport des ions*; respectivement désignées par t_+ et t_-, elles sont déterminées par les relations suivantes:

$$\left.\begin{aligned} t_+ &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} \\ t_- &= \frac{v_-}{v_+ + v_-} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII, 22)}$$

On se rend compte facilement que la différence des vitesses des anions et des cations entraîne une différence des quantités d'électricité qu'ils transportent, mais que cela ne détruit pas la neutralité électrique de la solution.

En effet, divisons par la pensée l'intervalle compris entre les électrodes en trois régions: la région cathodique, la région anodique et le volume intermédiaire, comme cela est représenté fig. 131. Admettons, pour simplifier, que notre électrolyte se dissocie en anions et en cations à une charge. Supposons qu'au début (avant le passage du courant) la concentration de l'électrolyte, et donc celle des ions de chaque espèce, est la même dans les trois régions (situation A).

Pour fixer les idées, posons que la vitesse absolue des anions est trois fois plus grande que celle des cations. Ceci a lieu effectivement dans les solutions d'hydroxyde de potassium. Admettons encore que les ions se déplacent à la queue-leu-leu, comme les maillons d'une chaîne. Lorsque le courant passe, la chaîne des anions se déplace trois fois plus vite que la chaîne des cations, et, comme le

montre la fig. (situation B), quand un cation entre dans la région cathodique, trois anions entrent dans la région anodique. Dans le même temps, un seul cation est sorti de la région anodique, tandis que la région cathodique perd trois anions (dans la région intermédiaire, leurs concentrations ne varient pas). Les cations excédentaires de la région cathodique se déchargent sur la cathode, et les anions excédentaires de la région anodique sur l'anode; de plus, leur nombre est le même. En définitive, toutes les régions de la

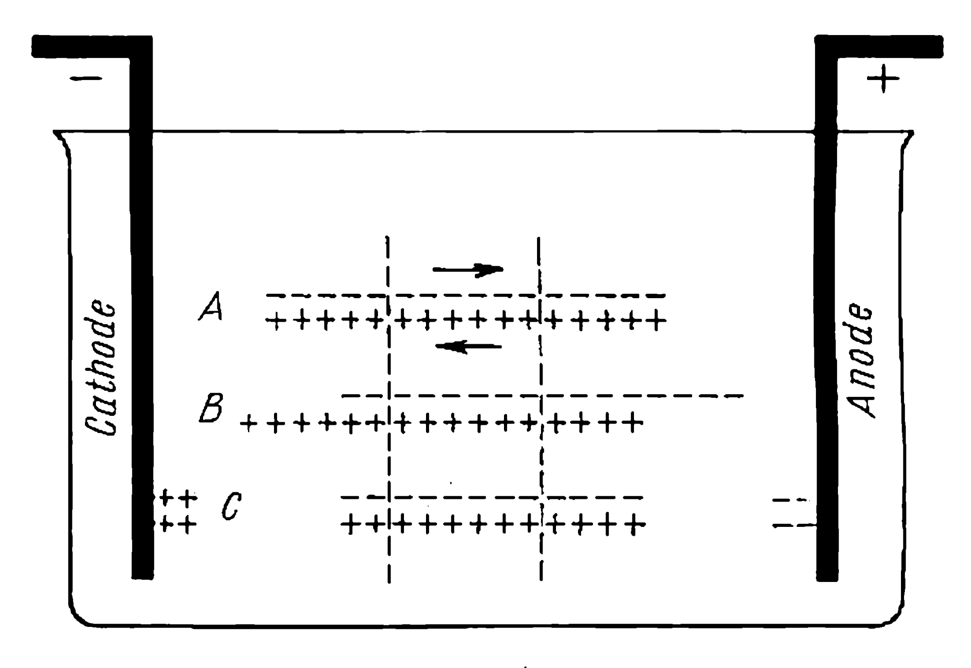


Fig. 131. Schéma de détermination des nombres de transport

solution conservent leur neutralité, mais les concentrations de l'électrolyte dans les régions anodique et cathodique se trouvent être modifiées (situation C). En mesurant ces variations des concentrations dans la région cathodique (Δc_{cat}) et dans la région anodique (Δc_{an}), on peut déterminer les nombres de transport.

Dans les cas simples, le rapport des variations des concentrations est égal à l'inverse du rapport des vitesses absolues des ions:

$$\frac{\Delta c_{\text{cat}}}{\Delta c_{\text{an}}} = \frac{v_-}{v_+} \qquad \text{(XII, 23)}$$

§ 165. La conductibilité électrique des solutions. La conductibilité spécifique. L'aptitude d'une substance à conduire le courant électrique peut être caractérisée soit par sa conductibilité, soit au contraire par sa résistance. La résistivité r est la résistance d'un cylindre de substance de 1 cm de longueur et de 1 cm² de section. Lorsqu'un conducteur, ayant une longueur de l cm et une section de s cm², a une résistance totale R, sa résistivité r est déterminée

par la relation

$$r = \frac{Rs}{l}$$

On utilise, en électrochimie, la *conductibilité spécifique* $\varkappa$ au lieu de la résistivité. Cette grandeur est définie comme étant l'inverse de la résistivité $\varkappa = \frac{1}{r}$. Puisque r est exprimé on ohm·cm, $\varkappa$ est exprimé en $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$.

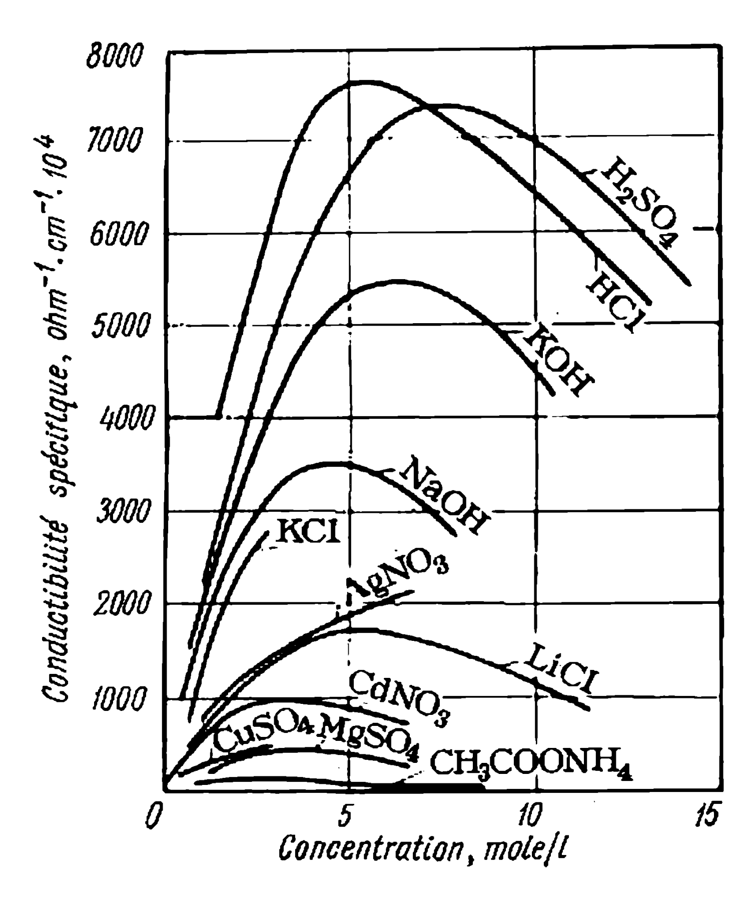


Fig. 132. Variation de la conductibilité spécifique avec la concentration

Ainsi, la conductibilité spécifique est égale à la conductibilité électrique d'un cylindre de substance de 1 cm de longueur et de 1 cm² de section. Elle est égale à l'unité ($\varkappa = 1$), lorsque sa résistance totale est de 1 ohm.

Comme le passage du courant dans une solution est réalisé par la migration des *ions*, la conductibilité spécifique d'une solution est d'autant plus élevée que la concentration des ions et leurs vitesses absolues sont grandes. Par suite de son degré de dissociation très faible, l'eau pure n'est presque pas conductrice. Sa conductibilité augmente lorsqu'on ajoute à l'eau un électrolyte, et cela en même temps que la concentration des ions s'accroît. Toutefois, lorsque la

concentration de la solution devient suffisamment importante (pour les électrolytes facilement solubles), le degré de dissociation baisse sensiblement et dans les solutions d'électrolytes forts, l'influence de l'attraction mutuelle des ions se manifeste avec intensité. Cette attraction peut l'emporter sur l'influence de l'augmentation de la concentration totale de l'électrolyte. Dans ce cas, la conductibilité spécifique de la solution diminue avec l'élévation de la concentration.

La fig. 132 représente ces relations pour quelques électrolytes.

Lorsque la température s'élève de 1°, $\varkappa$ augmente de 2 à 2,5% environ par suite de l'atténuation de l'hydratation des ions et de la diminution de la viscosité de la solution.

Les petites variations de pression sont presque sans influence sur la conductibilité électrique. En revanche, celle-ci diminue considérablement avec une élévation importante de la pression. Ainsi, lorsque la pression atteint 2 000 atm, la conductibilité spécifique de l'acide acétique tombe à 0,6 de sa valeur initiale.

§ 166. La conductibilité électrique équivalente. Les tentatives pour établir des règles simples et générales de la variation de la conductibilité spécifique en fonction de la concentration d'une solution n'ont pas abouti. A cet égard, la conductibilité équivalente λ, introduite par R. Lenz a permis d'atteindre des résultats bien plus tangibles. Cette grandeur est définie par les relations

$$\left.\begin{aligned}\lambda &= \frac{\varkappa}{c}\cdot 1000\\ \lambda &= \varkappa\cdot V\cdot 1000\end{aligned}\right\} \qquad \text{(XII, 24)}$$

où c est la concentration de la solution en équivalents-grammes par litre;

$V = \frac{1}{c}$, grandeur inverse de la concentration ou *dilution de la solution*, le volume de la solution (en litres) qui contient un équivalent-gramme de l'électrolyte dissous *.

Puisque $\varkappa$ est exprimé en $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, et $V\cdot 1000$, par hypothèse, en millilitres par équivalent-gramme, on peut, en admettant que 1 ml = 1 cm^3, conclure que l'unité qui mesure la conductibilité équivalente est exprimée en $\text{cm}^2\cdot\text{ohm}^{-1}\cdot\text{Eq-g}^{-1}$. Le dernier facteur étant compris dans la définition de la conductibilité équivalente, on l'omet parfois et l'on mesure cette dernière en $\text{cm}^2\cdot\text{ohm}^{-1}$ (sous-entendu: par équivalent-gramme).

* La dilution est parfois exprimée par la grandeur $v = 1000\ V$, c'est-à-dire par le nombre de ml de solution contenant un équivalent-gramme d'électrolyte dissous.

Pour dégager la signification physique de la notion de conductibilité équivalente, supposons que la conductibilité soit déterminée dans un récipient élevé, de forme prismatique et dont la base est un carré de 1 cm^2 de superficie. L'une des deux paires de faces opposées est en platine (électrodes), l'autre en verre. Lorsque ce récipient contient 1 ml de solution, la hauteur de celle-ci est de 1 cm et la conductibilité électrique de la solution en entier égale sa conductibilité spécifique. Si on ajoute de la solution dans le récipient, la conductibilité du système reste proportionnelle à la hauteur de la couche liquide; la conductibilité électrique équivalente est la conductibilité qui sera atteinte quand le récipient contiendra la quantité de solution correspondant à un équivalent-gramme de l'électrolyte.

La conductibilité équivalente est donc la conductibilité de la quantité d'une solution de concentration donnée qui contient 1 équivalent-gramme de soluté et qui se trouve entre des électrodes distantes de 1 cm. *La conductibilité équivalente des électrolytes* (*aussi bien forts que faibles*) *s'élève avec l'augmentation de la dilution*, *avant d'atteindre une certaine valeur limite.*

Tableau 41

Conductibilité équivalente ($cm^2 \cdot ohm \cdot$Eq-g) de quelques électrolytes en solution aqueuse à 25 °C

Concentration de la solution, Eq-g/l	HCl	KCl	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$
~0,0000	426,16	149,85	133,36	129,9
0,0001	—	—	—	—
0,0005	422,74	147,81	131,36	125,74
0,001	421,36	146,95	130,51	124,15
0,005	415,80	143,55	127,20	117,15
0,01	412,00	141,27	124,76	112,44
0,05	399,09	133,37	115,24	97,75
0,10	391,32	128,96	109,14	89,98
0,50	359,2	117,27	—	—
1,00	332,8	111,87	—	—

Les données expérimentales (*Tableau 41*) confirment la validité de cette règle. La fig. 133 représente les variations de la conductibilité équivalente en fonction de la dilution. La valeur limite dont on a parlé est la *conductibilité pour une dilution infinie*, c'est-à-dire

pour une concentration infiniment petite; on la désigne par λ_0 (ou par λ_∞). C'est une grandeur importante qui sert à caractériser les propriétés des électrolytes.

Dans le cas des électrolytes *faibles*, les différences de la conductibilité équivalente à diverses dilutions ne dépendent pratiquement que du nombre d'ions qui se forment, c'est-à-dire du degré de dissociation de l'électrolyte *. Par suite

$$\frac{\lambda_V}{\lambda_0} = \frac{\alpha_V}{\alpha_0} \qquad \text{(XII, 25)}$$

et comme $\alpha_0 = 1$,

$$\lambda_V = a_V \lambda_0 \qquad \text{(XII, 26)}$$

Compte tenu de la complète dissociation des électrolytes *forts*, quelle que soit la concentration de la solution, on pourrait croire,

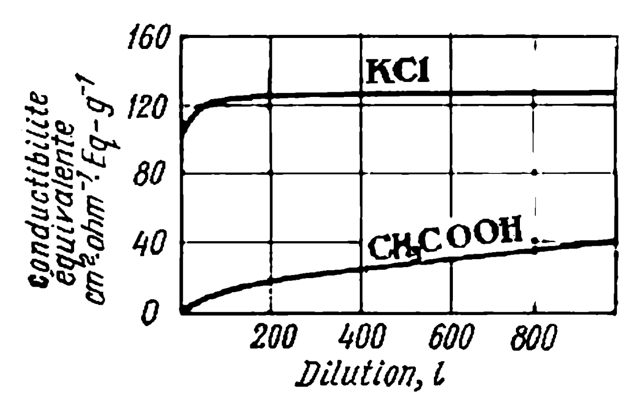


Fig. 133. Variation de la conductibilité équivalente avec la dilution de la solution

au premier abord, que dans leur cas $\lambda_V = \lambda_0$. Il n'en est rien: à mesure que la concentration des ions augmente dans la solution, la diminution de leur distance moyenne mutuelle entraîne une intensification de leur attraction réciproque. En définitive, le libre déplacement des ions à l'intérieur de la solution se trouve entravé, si bien que la conductibilité équivalente λ décroît avec l'augmentation de la concentration.

Lorsque la dilution est infinie, la conductibilité électrique jouit de l'additivité indiquée au § 160, car elle se compose alors de la conductibilité λ_+ qui résulte du mouvement des cations et de la conductibilité λ_- qui est due aux anions, c'est-à-dire que

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \qquad \text{(XII, 27)}$$

Les composantes λ_+ et λ_- s'appellent les *conductibilités ioniques* ou les *mobilités des ions* **. Elles sont exprimées dans les mêmes

* La dilution provoque la variation de la vitesse absolue des ions, ce qui influe aussi, dans une faible mesure, sur la conductibilité équivalente.

** Souvent, on appelle *mobilités* les grandeurs v_+ et v_-, réservant alors le terme de conductibilité ionique aux grandeurs λ_+ et λ_-.

unités que λ (en $cm^2 \cdot ohm^{-1} \cdot Eq\text{-}g^{-1}$), c'est-à-dire qu'elles se rapportent à 1 équivalent-gramme d'ions donnés. Le *Tableau 42* rassemble les valeurs relatives à quelques ions.

Tableau 42

Conductibilités ioniques (mobilités des ions) λ_+ et λ_- à 25 °C ($cm^2 \cdot ohm \cdot Eq\text{-}g$)

Cation	λ_+	Anion	λ_-
H^+	349,81	OH^-	198,3
K^+	73,50	Cl^-	76,35
NH_4^+	73,5	NO_3^-	71,46
Ag^+	61,90	ClO_4^-	67,36
Na^+	50,10	HCO_3^-	44,5
$\frac{1}{2} Ba^{2+}$	63,63	CH_3COO^-	40,9
$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	59,50	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	80,8
		$\frac{1}{4} Fe(CN)_6^{4-}$	100,9

La relation (XII, 27) peut se formuler comme suit:

la conductibilité équivalente d'un électrolyte dilué à l'infini est égale à la somme des conductibilités ioniques (ou des mobilités des ions).

Cette loi porte le nom de *loi d'indépendance de la migration des ions* dans les solutions étendues, ou de *loi de l'additivité des conductibilités* pour une dilution infinie. On l'appelle aussi loi *de Kohlrausch.*

Les mobilités λ_+ et λ_- sont proportionnelles aux vitesses absolues des ions v_+ et v_-. On peut dire que les mobilités représentent les vitesses absolues des ions, exprimées dans les unités de conductibilité électrique, c'est-à-dire que

$$\lambda_+ = Fv_+ \quad \text{et} \quad \lambda_- = Fv_-$$

où $F = 96\,487{,}0$ coulombs (*nombre de Faraday*).

La relation (XII, 27) peut se mettre sous la forme :

$$\lambda_0 = F(v_+ + v_-) \qquad \text{(XII, 28)}$$

c'est-à-dire que la *conductibilité équivalente est égale au produit du nombre de Faraday par la somme des vitesses absolues des ions, quand la solution est diluée à l'infini.*

La mobilité des ions dépend de la température et de la nature du solvant.

§ 167*. Conductibilité des électrolytes forts. Etudions les raisons pour lesquelles la conductibilité équivalente des solutions d'électrolytes forts varie avec la concentration. Puisque le nombre d'ions d'une solution contenant 1 Eq-g d'un électrolyte donné reste invariable, la variation de la conductibilité équivalente avec la concentration est seulement due à la variation de la vitesse des ions. Pour un champ extérieur de gradient donné, cette vitesse ne dépend que des forces qui freinent les migrations des ions. Les plus importantes de celles-là sont l'influence de la relaxation de l'atmosphère ionique, l'effet électrophorétique et les forces de frottement. Examinons les deux premiers, l'action des forces de frottement étant évidente.

Dans les solutions, le voisinage de chaque ion est constitué par des ions de charge opposée, qui créent autour de lui ce qu'il est convenu d'appeler son *atmosphère ionique*. Quand il se déplace sous l'influence d'un champ électrique extérieur, l'ion sort partiellement de ce milieu qui se reforme autour de sa nouvelle position. La vitesse à laquelle l'atmosphère ionique se rétablit s'appelle *temps de relaxation*. Pour un électrolyte binaire en solution suffisamment diluée, il est inversement proportionnel à la concentration de la solution et à la valence des ions. Il est égal à $0{,}6 \cdot 10^{-9}$ s pour une solution mono-monovalente 0,1 N et à $0{,}6 \cdot 10^{-7}$ s pour une solution 0,001 N.

Il apparaît donc que l'atmosphère ionique ne se recrée pas instantanément. Aussi, lorsqu'un ion se déplace, la concentration des ions de charge opposée est, à tout instant, un peu plus grande derrière lui que devant lui. Cette asymétrie de l'atmosphère ionique freine les mouvements de l'ion. Ce freinage est appelé *effet de relaxation* ou *effet d'asymétrie*.

L'*effet électrophorétique* (ou *cataphorétique*) résulte de ce que les ions de l'atmosphère ionique se déplacent dans le sens contraire sous l'action du champ électrique, en entraînant dans leur mouvement les molécules du solvant qui se combinent à eux; il s'ensuit un freinage supplémentaire pour le mouvement de l'ion considéré.

§ 168. Conductibilité des électrolytes faibles. Il s'agit de définir la relation entre λ et la concentration des solutions d'électrolytes *faibles*; on y parvient de la manière suivante.

Considérons un électrolyte binaire faible, comme l'hydroxyde d'ammonium par exemple; sa constante de dissociation est déterminée par l'équation

$$K_{\mathrm{d}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c \qquad \text{(XII, 29)}$$

Puisque

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_0}$$

on a :

$$K_d = \frac{\lambda_V^2 c}{\lambda_0^2 \left(1 - \frac{\lambda_V}{\lambda_0}\right)} = \frac{\lambda_V^2 c}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_V)} \qquad \text{(XII, 30)}$$

Cette équation relie directement la constante de dissociation à la conductibilité. On donne au *Tableau 43* les valeurs de K_d, calculées à partir de la mesure de la conductibilité dans le cas de l'acide acétique. La relation (XII, 30) a été établie par Ostwald ; on l'appelle *équation* ou *loi de la dilution* (*loi d'Ostwald*). Elle n'est valable que pour les solutions d'électrolytes faibles mono-monovalents.

§ 169*. Applications des déterminations conductométriques. Les déterminations des conductibilités ou *déterminations conductométriques* ont de nombreuses applications.

Tout d'abord, la conductibilité des solutions intervient dans les applications industrielles de l'électrolyse, car c'est elle qui conditionne dans une large mesure la consommation d'électricité que celle-ci exige.

Tableau 43

Conductibilité équivalente λ_V, degré de dissociation α et constante de dissociation K_d de l'acide acétique en solution aqueuse de diverses dilutions V (l/mole)

V	λ_V	$\alpha \cdot 10^2$	$K_d \cdot 10^5$
13,57	6,086	1,570	1,845
27,14	8,591	2,216	1,851
108,56	16,98	4,380	1,849
868,4	46,13	11,90	1,850
3 474,0	86,71	22,36	1,855
6 948,0	116,80	30,13	1,870
∞	390,70	100,00	—

On fait un large usage de la conductométrie en laboratoire. Ainsi, la mesure de la conductibilité permet de déterminer la teneur en sels des diverses solutions, lors de l'évaporation de l'eau (par exemple dans l'eau de chaudière ou quand on condense le lait). De même, c'est ainsi qu'on trouve la basicité des acides. Cette méthode permet de déterminer, par exemple, la solubilité des électrolytes difficilement solubles et la concentration des électrolytes dissous, en recourant au titrage. Lorsqu'on détermine les solubilités on utilise le fait que les solutions saturées des électrolytes difficilement

solubles soient assimilables à des solutions diluées à l'infini. On mesure la conductibilité spécifique d'une telle solution, puis on calcule sa conductibilité équivalente dont on tire sa concentration; la solubilité de l'électrolyte s'en déduit immédiatement.

La méthode de *titrage conductométrique*, qui consiste à trouver la concentration d'un électrolyte en solution en mesurant la conductibilité, est d'une grande importance pratique; elle se révèle particulièrement précieuse lorsqu'il s'agit de solutions troubles ou fortement colorées qu'il est impossible de titrer en recourant aux indicateurs habituels.

La méthode de titrage conductométrique est fondée sur la propriété qu'ont les ions de la solution ajoutée de se combiner à tels ou tels ions de la solution à titrer pour former des molécules d'un composé peu dissociable (comme par exemple $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) ou des substances difficilement solubles ($Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$). La solution qui en résulte contiendra, à la place des ions disparus, d'autres ions en quantité équivalente. Si les mobilités des ions sont différentes, ce remplacement entraînera une modification de la conductibilité de la solution. Ainsi, quand on titre une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique, des ions Cl^- se substituent aux ions OH^-; leur plus petite mobilité provoque une chute de la conductibilité. La conductibilité équivalente d'une solution très diluée d'hydroxyde de sodium, égale à la somme des mobilités des ions Na^+ et OH^-, représente à 18 °C:

$$\lambda_{0,\,NaOH} = 43{,}3 + 174 = 217{,}3$$

Lorsque la soude caustique est complètement neutralisée par l'acide chlorhydrique, il ne reste dans la solution que des ions Na^+ et Cl^-; la conductibilité équivalente est alors égale à:

$$\lambda_{0,\,NaCl} = 43{,}3 + 65{,}3 = 108{,}6$$

Par conséquent, si on ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique, la conductibilité équivalente de la solution tombe de 217,3 à 108,6. Lorsqu'on continue à ajouter de l'acide, le nombre d'ions en solution surpasse le nombre équivalent, si bien que des ions H^+ doués d'une haute mobilité commencent à apparaître. Par suite, la conductibilité s'élève pour atteindre, à la limite, une valeur égale à la somme des conductibilités équivalentes de l'acide chlorhydrique et du chlorure de sodium. Si on construit le diagramme qui exprime la variation de la conductibilité en fonction de la quantité d'acide ajouté que l'on porte en abscisses et que l'on mesure en millilitres (tandis que la conductibilité spécifique est portée en ordonnées), on obtient deux droites concourantes *AB* et *BC* dont le point d'intersection correspond à l'équivalence (fig. 134).

Lorsqu'on titre une base forte à l'aide d'un acide faible, la conductibilité s'accroît très peu après son minimum, puisque l'excès d'acide peu dissocié en solution ne donne lieu qu'à une petite quantité d'ions libres, insuffisante pour provoquer une forte augmentation de la conductibilité. Aussi la droite BC' est, dans ce cas,

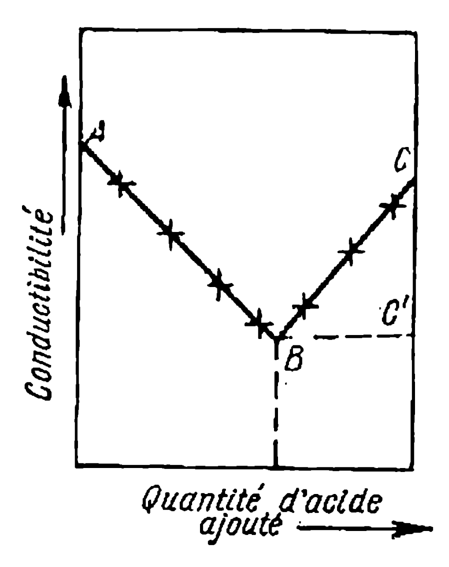


Fig. 134. Titrage conductométrique d'une base forte par un acide fort

presque horizontale. Les mêmes particularités se répètent quand on titre un acide fort à l'aide d'une base faible.

Le phénomène de dissociation électrolytique ne se limite pas aux seules solutions aqueuses. Pour conclure, arrêtons-nous brièvement aux solutions non aqueuses.

La théorie classique des acides et des bases se révéla insuffisante dans le cas général. La théorie généralisée des acides et des bases, présentée en 1932 par Brönsted, a reçu une large audience. Par la suite, les travaux de Schatenstein, de Oussanovitch, de Lewis et des autres, et ceux tout récents de Ismaïlov ont contribué au développement de cette théorie. La théorie élaborée par Ismaïlov est fondée sur l'hypothèse que les molécules des acides, des bases et des sels sont dissociées par suite de leur solvatation par les molécules du solvant.

L'étude de l'influence du solvant sur la force d'un acide a établi que celle-là est déterminée, en premier lieu, par la basicité du solvant, puis par sa perméabilité diélectrique. Par ailleurs, le rapport des forces de deux acides donnés peut être différent suivant les solvants. Ainsi, en solution aqueuse, l'acide perchlorique est plus fort que l'acide chlorhydrique, mais ceci n'est plus vrai lorsque le solvant est l'ammoniac liquide.

CHAPITRE XIII

LES PROCESSUS D'ÉLECTRODES ET LES FORCES ÉLECTROMOTRICES

§ **170. Introduction.** Nous aurons à recourir largement, dans l'étude des processus d'électrodes, à la grandeur de la différence de potentiel électrique que nous appellerons, pour abréger, *différence de potentiel*. Le potentiel électrique relatif à un point donné d'un corps est égal au travail effectué par les forces du champ électrique, pour déplacer la charge positive unité du point donné au point dont le potentiel est considéré comme nul. La différence de potentiel correspondant à deux points est égale au travail de transport de la charge de l'un de ces points à l'autre.

On peut distinguer, dans les processus d'électrodes, deux groupes de phénomènes étroitement liés entre eux. Ce sont, d'une part, les *processus d'apparition d'une différence de potentiel, et donc d'un courant électrique à la suite d'une réaction chimique* (dans les éléments galvaniques par exemple) et, d'autre part, les *phénomènes chimiques inverses ayant lieu pendant l'électrolyse*; ceux-ci se manifestent quand le courant électrique traverse une solution et ils résultent du passage du courant d'un conducteur quelconque dans un conducteur d'autre espèce.

Ces deux groupes de processus sont dans de nombreux cas mutuellement réversibles. L'accumulateur au plomb constitue un exemple bien connu de cette réversibilité. Pendant qu'on le charge à l'aide d'un générateur électrique extérieur, il s'y déroule une réaction chimique; celle-ci s'effectue dans le sens contraire quand on utilise l'accumulateur chargé comme une source de courant électrique, et une différence de potentiel nécessaire est assurée.

Mikhaïl Lomonossov avait déjà souligné le lien entre les phénomènes électriques et les processus chimiques. Les expériences de Galvani ont marqué le début de l'étude des forces électromotrices, puis A. Volta, V. Pétrov et B. Jacobi élaborèrent des méthodes permettant d'obtenir des sources permanentes de courant. Les lois quantitatives fondamentales de l'électrolyse sont dues à Faraday.

En 1800, Volta est parvenu à établir qu'une différence de potentiel apparaissait à la surface de séparation de deux métaux; on l'a appelée *différence de potentiel de contact*. Jusqu'à une époque relativement récente, les différences de potentiel de contact entre les métaux étaient tenues pour très faibles, si bien qu'on les négligeait dans l'étude des piles. Pourtant, avec le développement des métho-

des d'expérimentation on établit que souvent ces différences de potentiel n'étaient pas aussi petites et qu'elles pouvaient atteindre plusieurs volts.

La différence de potentiel de contact entre deux métaux dépend du rapport de leurs capacités à perdre leurs électrons; elle est égale à la différence de *travail de sortie de l'électron* * (§ 50).

§ 171. Les forces électromotrices. Les processus d'électrodes sont liés à des modifications de la charge des atomes (ions) ou des groupes d'atomes aussi bien dans les piles que lors de l'électrolyse; ils constituent des réactions d'oxydo-réduction. *Pour obtenir un courant électrique, il est indispensable d'effectuer la réaction d'oxydo-réduction sous une forme telle que les processus d'oxydation et de réduction se déroulent séparément (sur des électrodes différentes) et qu'il en résulte pour les électrodes des états tels que leurs potentiels électriques soient différents.*

Supposons qu'une lame de métal, de fer par exemple, soit plongée dans l'eau. Sous l'influence des molécules d'eau fortement polaires, des ions fer seront arrachés et commenceront à passer dans la couche aqueuse adjacente à la lame. *Les attractions électrostatiques entre les ions passés en solution et la lame de métal de charge contraire s'opposent au prolongement de ce processus et un équilibre s'établit dans le système.* Il apparaît une certaine différence de potentiel entre le métal et le milieu aqueux. Par suite des inégalités des aptitudes des divers métaux à diffuser des ions dans le milieu environnant et des différences dans le degré d'hydratation de ces derniers, cet équilibre correspond à des différences de potentiel et des concentrations ioniques diverses. L'état d'équilibre dépend, en premier lieu, du rapport entre la quantité d'énergie nécessaire pour arracher un ion au métal (*travail de sortie d'un ion*) et la quantité d'énergie dégagée par l'hydratation d'un ion.

Ces interactions se produisent aussi lorsqu'on plonge un métal dans une solution. Examinons, pour simplifier, l'équilibre entre un métal et la solution d'un sel quelconque de ce même métal. L'augmentation de la concentration des ions du métal donné en solution facilite évidemment le processus de passage des ions de la

---

* Le travail de sortie d'un électron exprime la quantité d'énergie nécessaire pour séparer un électron se trouvant à la surface d'un métal (ou plus exactement en un point extérieur de cette surface). Aussi la différence de potentiel de contact déterminée par cette voie, exprime-t-elle la différence de potentiel entre les surfaces des métaux (on l'appelle parfois *différence de potentiel de contact extérieure* ou *potentiel de Volta*). La différence de potentiel entre les parties intérieures des métaux (ou *différence de potentiel de contact intérieure* ou *potentiel de Galvani*) est distincte de cette grandeur. Il n'existe pas encore de méthodes précises pour déterminer le potentiel de Galvani; il semble qu'il soit deux ou trois fois plus grand que le potentiel de Volta.

solution au métal et, donc, l'équilibre s'établit pour un autre potentiel de charge du métal. Les métaux dont les ions ont une grande aptitude à passer en solution se chargeront aussi d'électricité négative, mais à un degré moindre que s'ils étaient plongés dans de l'eau pure. Les métaux dont les ions sont au contraire peu aptes à se dissoudre peuvent se charger positivement, car au début les ions positifs de la solution se déposent sur le métal plus vite que les ions du métal ne passent en solution.

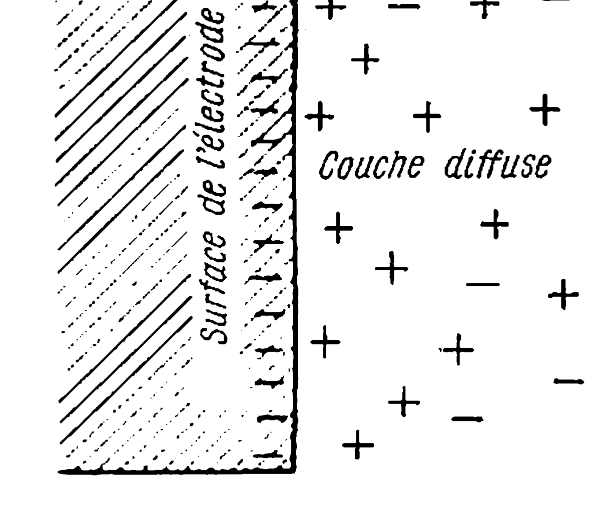


Fig. 135. Double couche électrique

Le champ électrique que crée la charge du métal dans la solution environnante provoque une répartition non uniforme des ions au voisinage du métal.

Si le métal est chargé *négativement* (fig. 135), les cations voisins en solution sont attirés et se concentrent surtout dans la couche en contact direct avec la surface du métal. Les anions sont repoussés par le métal et leur concentration dans son voisinage diminue, en particulier, dans la couche en contact avec sa surface. En définitive, la solution acquiert, au voisinage du métal, une charge de signe opposé à celle du métal. Il se forme une *double couche électrique*. Cette couche est caractérisée par une répartition différente des ions de signes contraires dans la couche superficielle de la solution et des charges dans la couche superficielle du métal. Elle est liée à une différence de potentiel déterminée (saut de potentiel), qui apparaît à la surface de séparation métal-solution *.

* La notion de surface de séparation englobe ici la double couche. L'existence de celle-ci fait que la différence de potentiel à la surface de contact métal-solution se distingue de celle qui se manifeste à cette même surface mais entre des points situés hors des limites de la double couche (à l'extérieur). Cependant, la prise en considération de ce fait sort du cadre de cet ouvrage, d'autant plus qu'à l'heure actuelle il existe là-dessus plusieurs points de vue.

L'épaisseur de cette couche dépend de la concentration de la solution, de la charge du métal et de la température. Elle peut varier dans des limites assez larges (de quelques angstrœms à un micron). Cette couche a une structure diffuse dans la solution, c'est-à-dire que la concentration excédentaire des cations et le manque d'anions s'atténuent *progressivement*, à mesure que l'on s'éloigne de la surface du métal, car la répulsion mutuelle des cations et leur agitation thermique s'opposent à l'élévation de leur concentration sous l'influence du champ électrique qui règne dans la solution. Cette couche est souvent appelée *couche diffuse* *.

Si un métal, plongé dans une solution, se charge positivement, la concentration des cations dans la couche diffuse s'en trouve évidemment diminuée, tandis que celle des anions devient supérieure à leur concentration dans la solution.

En plus des différences de concentration des anions et des cations, d'autres effets peuvent avoir une influence sur la constitution de la double couche, par exemple dans le cas où la surface des électrodes adsorbe les molécules du solvant et les ions ou les molécules des substances dissoutes.

Il ne faut pas oublier non plus que les ions de tel ou tel signe peuvent s'hydrater en entrant en interaction avec les molécules d'eau, et que ces dernières subissent aussi l'action du champ électrique, prennent une orientation déterminée et se déforment. Par ailleurs, les interactions des ions et des molécules d'eau sont plus ou moins influencées par l'existence du champ, suivant les différentes régions de la double couche. En plus de leurs charges, les dimensions et les propriétés chimiques des ions se manifestent dans ces interactions.

Ainsi, *lorsqu'on plonge un métal dans de l'eau ou dans une solution contenant des ions de ce métal, il se forme, à la surface de séparation métal-solution, une double couche électrique et une différence de potentiel apparaît (saut de potentiel) entre le métal et la solution.* La grandeur de cette différence de potentiel dépend des propriétés du métal et de la solution et, en particulier, de la concentration de la solution en ions du métal et de la nature de l'interaction entre les particules dans la double couche électrique.

Autrefois, l'équilibre entre un métal et une solution était caractérisé par une grandeur appelée *tension de dissolution électrolytique*. Cette notion, introduite par Nernst en 1889, était à la base de la théorie osmotique des éléments galvaniques. La tension de dissolution électrolytique était considérée comme la grandeur

---

* Parfois, on distingue encore la couche de solution en contact avec la surface du métal, car les cations de cette couche sont plus fortement et plus étroitement liés au métal et ne dépendent pas tellement des processus de diffusion. Elle est appelée *couche rigide*.

qui déterminait quantitativement l'aptitude des ions d'un métal donné à passer en solution, ainsi que l'équilibre entre le métal et la solution *.

On admettait que lorsque la tension de dissolution électrolytique surpassait la pression osmotique des ions de même signe d'un métal donné qui se trouvaient en solution les ions du métal passaient en solution et le métal se chargeait négativement. Dans le cas contraire, les ions de la solution se déposaient sur le métal et ce dernier se chargeait positivement.

La théorie osmotique de Nernst reposait sur des principes dont il résultait que les ions libres du métal, non liés aux molécules du solvant, intervenaient dans l'apparition de la différence de potentiel. Ainsi, on ne tenait absolument pas compte des phénomènes d'hydratation et de solvatation des ions, bien que ces derniers jouent un rôle important dans les processus d'électrodes. De même, la théorie osmotique ne reflétait pas l'influence de la nature du solvant, ni celle de la présence d'autres ions en solution sur l'équilibre puisqu'elle considérait que le potentiel d'une électrode ne dépendait que de la concentration des ions du métal qui constituait cette électrode. En réalité, la présence dans la solution d'ions d'autres métaux ou d'hydrogène, ainsi que la nature du solvant influent toujours sur le potentiel d'une électrode donnée.

Considérons le système constitué de deux lames de métaux quelconques, par exemple le zinc et le cuivre, plongées dans des solutions de leurs sels séparées par un diaphragme (fig. 136). Chaque

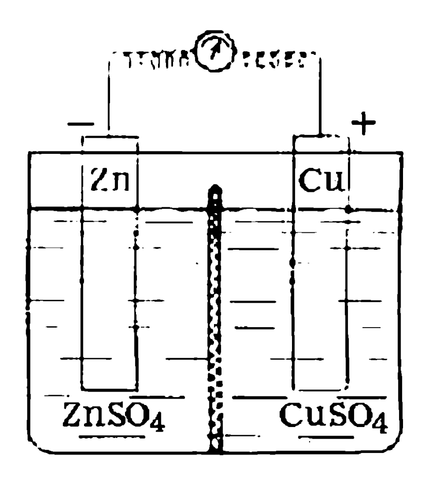


Fig. 136. Schéma d'un élément galvanique

métal ne peut diffuser dans la solution que la quantité d'ions qui correspond à son équilibre avec la solution. Pourtant, les potentiels de ces métaux, correspondant à un tel équilibre, ne sont pas identiques. Le zinc a une plus grande aptitude que le cuivre à dégager des ions dans la solution; par suite, il acquiert une plus grande charge négative.

Si on établit une connexion entre les lames, la différence des potentiels de ces dernières et l'apparition de la différence de poten-

* Par analogie avec la tension de vapeur saturée (que nous appelons maintenant pression de vapeur saturée) qui caractérise quantitativement aussi bien l'aptitude d'une substance à s'évaporer à une température donnée que l'équilibre entre cette substance et sa vapeur saturée.

tiel de contact Zn|Cu entraînent le passage d'un certain nombre d'électrons de la lame de zinc à la lame de cuivre. L'équilibre de la double couche des deux lames s'en trouve rompu; la lame de zinc dégagera de nouveau dans la solution un certain nombre d'ions Zn^{2+}, tandis que le nombre correspondant d'ions Cu^{2+} se déchargera sur la lame de cuivre. Ainsi, une différence apparaîtra de nouveau entre les charges des lames, provoquant un passage d'électrons du zinc au cuivre et assurant le prolongement des processus ioniques décrits. En définitive, il s'établit un *processus spontané* au cours duquel la lame de zinc se dissout, tandis que les ions Cu^{2+} se déchargent sur la lame de cuivre en dégageant du cuivre métallique. Le passage des électrons de la lame de zinc à celle de cuivre constitue un courant électrique. En intercalant un appareil de mesure électrique, il est possible de caractériser quantitativement ce courant. Il peut, par ailleurs, être utilisé dans divers buts. Si on met en circuit une résistance, le processus peut être freiné ou même complètement arrêté. Quand une différence de potentiel, égale en valeur mais de sens opposé, est appliquée, le processus se déroule dans des conditions pratiquement réversibles, ce qui permet de déterminer le travail maximal du processus, ainsi que les conditions d'équilibre.

Une pile fondée sur le phénomène ci-dessus constitue une source de courant électrique. Au milieu du siècle dernier Daniell, Jacobi et d'autres savants ont mis au point de telles piles. On connaît un grand nombre de celles-ci.

On appelle *pile* (*ou élément galvanique ou cellule électrochimique*) *tout dispositif qui permet d'obtenir un courant électrique à partir d'une réaction chimique.* La différence de potentiel entre les électrodes de la pile dépend dans une certaine mesure des conditions dans lesquelles elle est déterminée. Le travail fourni par une réaction isothermique donnée est maximal lorsque les conditions sont les plus voisines des conditions réversibles. De même pour le travail électrique obtenu à l'aide d'un élément galvanique. Dans ces conditions, la différence de potentiel entre les électrodes est maximale. La *différence de potentiel maximale d'une pile donnée* (c'est-à-dire la différence de potentiel qui correspond aux conditions de la réversibilité) *est sa force électromotrice* (on écrit, en abrégé, f.é.m.).

Toute pile galvanique est fondée sur une réaction d'oxydo-réduction qui s'effectue de façon que l'oxydation se produise sur l'une des électrodes (*négative*) *et que la réduction ait lieu sur l'autre qui est positive* (dans l'élément Jacobi il y a, respectivement, dissolution du zinc et dégagement de cuivre) *.

* Nous n'employons pas les termes de *cathode* et d'*anode* pour désigner les électrodes des éléments galvaniques, car cet usage n'est universellement admis que pour les processus de corrosion des métaux.

Ainsi le fonctionnement d'un élément Jacobi repose sur la réaction

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu \text{ ou } Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

Cette réaction peut se dérouler spontanément dans les conditions usuelles. Ainsi, lors de l'expulsion du cuivre d'une solution de sulfate de cuivre par du zinc métallique, les électrons passent directement des atomes de zinc aux ions cuivre. Cette interaction rend le processus irréversible et la réaction ne fournit aucun travail utilisable.

Si on effectue la réaction dans une pile, les processus d'oxydation et de réduction se déroulent séparément sur des électrodes distinctes.

L'oxydation du zinc ($Zn = Zn^{2+} + 2e^-$) a lieu sur l'électrode négative et la réduction du cuivre ($Cu^{2+} + 2e^- = Cu$) sur l'électrode positive.

La f.é.m. de toute pile fournissant un travail ou susceptible de le faire est une grandeur essentiellement positive. Il est nécessaire toutefois, dans la théorie des éléments galvaniques, de considérer que les réactions fondamentales sont réversibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent se dérouler dans le sens direct ou dans le sens inverse. Aussi a-t-on introduit la notion du signe de la f.é.m. d'une pile.

Il est naturel d'affecter d'un signe *plus* la f.é.m. d'une pile travaillant normalement (ou capable de le faire), c'est-à-dire le sens de la réaction où son déroulement est spontané (ou peut l'être) quand elle fournit du travail. Ce sens de la réaction correspond à un *abaissement* de l'énergie correspondante. Le plus souvent, il s'agit de l'énergie de Gibbs G, car les piles fonctionnent en général à température et à pression constantes.

La f.é.m. d'un élément galvanique orienté dans le sens *inverse* doit être affectée du signe *moins*. Ce dernier indique que l'élément ne peut fournir du *travail* que lorsque la réaction considérée se déroule dans le sens opposé à celui de l'orientation de la pile. La f.é.m. aura, dans ce cas, la même valeur, mais les signes des charges des électrodes seront inversés. Le déroulement de la réaction dans le sens indiqué pour l'élément ne peut fournir de travail; bien plus, il exige un emprunt d'énergie à l'extérieur, c'est-à-dire l'application d'une f.é.m. extérieure et il ne peut s'effectuer que par électrolyse.

La f.é.m. d'une pile, c'est-à-dire la différence de potentiel maximale entre ses électrodes est égale à la somme algébrique des différences de potentiel partielles (ou sauts de potentiel) qui se manifestent aux surfaces de séparation des différentes phases constituant la pile.

Convenons d'une notation pour représenter les piles. L'élément Jacobi, décrit plus haut, comprend deux électrodes, l'une en cuivre, l'autre en zinc, plongées respectivement dans des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc. Nous le représenterons de la façon suivante:

$$\begin{array}{ccccccc} (-)\ Cu & | & Zn & | & \underset{c_1}{ZnSO_4} & | & \underset{c_2}{CuSO_4} \ | \ Cu\ (+) \\ \mathscr{E}_c & & \mathscr{E}_- & & & \mathscr{E}_d & \quad \mathscr{E}_+ \end{array} \qquad \text{(XIII, 1)}$$

Toutes les phases de la pile s'écrivent dans l'ordre sur une même ligne où l'on figure également toutes leurs surfaces de séparation. Pour bien rendre compte de la différence de potentiel de contact, il convient de faire figurer le même métal aux deux extrémités de la chaîne. $\mathscr{E}_c$, $\mathscr{E}_-$, $\mathscr{E}_d$, $\mathscr{E}_+$ sont les différences de potentiel qui apparaissent aux différentes surfaces de séparation. $\mathscr{E}_c$ est la *différence de potentiel de contact*, ou simplement le *potentiel de contact*; $\mathscr{E}_d$ est la petite différence de potentiel qui s'établit à la surface de séparation de deux solutions qui se distinguent l'une de l'autre par la nature de l'électrolyte ou par la concentration, on l'appelle *différence de potentiel de diffusion* ou *potentiel de diffusion*. Les différences de potentiel entre l'électrode et la solution $\mathscr{E}_-$ et $\mathscr{E}_+$ sont les *différences de potentiel* correspondant à ces électrodes (qu'il ne faut pas confondre avec les potentiels d'électrode étudiés au § 173).

En général, on décrit la cellule électrochimique de façon que l'*électrode négative figure à gauche et l'électrode positive à droite.*

Si la f.é.m. d'une pile est positive, nous considérons comme positives toutes les différences de potentiel partielles $-|+$, et négatifs tous les sauts de potentiel $+|-$. Il est à regretter qu'on ne soit pas encore parvenu à des conventions communes dans ce domaine, car le système de notation inverse est souvent employé et qu'il existe encore d'autres systèmes. En réalité, cela n'a, bien sûr, aucune importance si on s'en tient à un même système de notation pour tous les éléments considérés.

La force électromotrice de la pile (XIII, 1) est égale à:

$$E = \mathscr{E}_+ + \mathscr{E}_- + \mathscr{E}_c + \mathscr{E}_d \qquad \text{(XIII, 2)}$$

§ 172. Piles réversibles et irréversibles. Dans le cas des éléments galvaniques, les conditions thermodynamiques générales de la réversibilité peuvent s'énoncer de la façon suivante: pour qu'une pile soit réversible, il faut que deux conditions soient satisfaites: 1) sa f.é.m. ne doit surpasser que d'une quantité infiniment petite la f.é.m. extérieure et de signe opposé, qui lui est appliquée (réversibilité des conditions du travail) et 2) la réaction qui se déroule dans la pile peut s'inverser complètement si on applique aux électrodes une f.é.m. extérieure, très peu supérieure à celle de la pile consi-

dérée et de signe opposé (réversibilité de la pile elle-même, c'est-à-dire réversibilité des réactions chimiques ayant lieu aux électrodes).

Il faut distinguer nettement l'irréversibilité du travail effectué par une pile donnée, qui est déterminée par les conditions du travail de celle-ci (la pile étant dans son principe réversible), de l'irréversibilité de la pile elle-même.

La pile (XIII, 1) est *réversible*, car elle satisfait à la seconde condition. Quand on lui applique une f.é.m. supérieure à la sienne et de sens contraire, il se produit une électrolyse pendant laquelle le zinc se dégage de la solution à l'une des électrodes, tandis qu'à l'autre, le cuivre se dissout; ainsi, les processus qui s'effectuent dans ce cas sont *inverses* de ceux qui ont lieu lors du travail normal de cette pile *.

Lorsque les deux électrodes de la pile précédente plongent dans une solution de sulfate de cuivre, la pile obtenue est irréversible. Dans ce cas, la réaction chimique qui accompagne le fonctionnement de la pile reste la même; en revanche, quand une f.é.m., supérieure à celle de la pile et de sens contraire, lui est appliquée, c'est un dégagement de cuivre et non de zinc qui se produit à l'électrode de gauche, c'est-à-dire qu'il s'y déroule un processus qui n'est pas l'inverse de celui qui a lieu quand la pile fonctionne.

Etudions maintenant l'influence des conditions de fonctionnement sur la réversibilité. Rappelons que lorsqu'une réaction quelconque se déroule de façon réversible, à température et à pression constantes, le travail qu'elle fournit est le travail utile maximal de la réaction A'_{m} (cf. p. 207). Le travail effectué dans ces conditions par une pile est égal au produit de sa f.é.m. E par la quantité d'électricité. Toutes les grandeurs étant relatives à la transformation d'un atome-gramme de substance (ou d'un ion-gramme d'ions complexes), la quantité d'électricité transportée est égale à $n_eF =$ $= 96\,487{,}0 n_e$ coulombs (n_e est la charge d'un ion). Le travail effectué par la pile sera donc:

$$\boxed{A'_{\mathrm{m}} = -\Delta G = n_e F E} \qquad \text{(XIII, 3)}$$

Ainsi, la f.é.m. d'une *pile caractérise le travail utile maximal que peut produire un système quand il s'y déroule une réaction chimique donnée*; la f.é.m. est d'ailleurs déterminée par ce travail maximal.

La relation (XIII, 3) montre que E et ΔG (ou A'_{m}) sont proportionnels entre eux, quels que soient la température, la concentration, les matériaux constituant les électrodes, la nature des réactions qui y ont lieu, etc., à la seule condition que la pile soit réversible. Par suite, la *f.é.m. d'une pile réversible peut mesurer la variation de*

* On peut négliger ici l'irréversibilité insensible qui résulte du passage des ions d'une solution à l'autre.

l'énergie de Gibbs dans la réaction qui accompagne le fonctionnement de cette pile.

Lorsque F est exprimé en coulombs, on obtient A'_m et ΔG en joules :

$$A'_m \text{ (joules)} = -\Delta G \text{ (joules)} = 96\,487{,}0 n_e E \qquad \text{(XIII, 4)}$$

Pour avoir l'expression de ces grandeurs en calories, il suffit de diviser les membres de l'égalité (XIII, 4) par 4,1840 (4,1840 étant le nombre de joules contenus dans une calorie) :

$$A'_m \text{ (cal)} = -\Delta G \text{ (cal)} = 23\,060{,}9 n_e E \qquad \text{(XIII, 5)}$$

Dans le cas de la réaction

$$b\mathrm{B} + d\mathrm{D} \rightleftarrows q\mathrm{Q} + r\mathrm{R}$$

on peut déterminer E à l'aide de la valeur ΔG tirée de (VIII, 21a) et de (VIII, 32) :

$$-\Delta G = RT\left(\ln K_a - \ln \frac{a'^q_{\mathrm{Q}} \cdot a'^r_{\mathrm{R}}}{a'^b_{\mathrm{B}} \cdot a'^d_{\mathrm{D}}}\right)$$

Nous aurons donc, d'après (XIII, 3) et dans le cas où on peut négliger la différence de potentiel de contact :

$$E = \frac{A'_m}{n_e F} = -\frac{\Delta G}{n_e F} = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K_a - \frac{a'^q_{\mathrm{Q}} \cdot a'^r_{\mathrm{R}}}{a'^b_{\mathrm{B}} \cdot a'^d_{\mathrm{D}}}\right) \qquad \text{(XIII, 6)}$$

Si on désigne par E° la f.é.m. d'une pile, pour des conditions standard, c'est-à-dire quand :

$$a'_{\mathrm{B}} = a'_{\mathrm{D}} = a'_{\mathrm{Q}} = a'_{\mathrm{R}} = 1,$$

nous aurons :

$$\boxed{E^\circ = -\frac{RT}{n_e F} \ln K_a} \qquad \text{(XIII, 7)}$$

La grandeur E° s'appelle la f.é.m. *normale* (ou *standard*) d'une pile. L'équation (XIII, 6) peut s'écrire :

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'^q_{\mathrm{Q}} \cdot a'^r_{\mathrm{R}}}{a'^b_{\mathrm{B}} \cdot a'^d_{\mathrm{D}}}} \qquad \text{(XIII, 8)}$$

Attachons-nous au cas particulier de l'élément Jacobi ; il est le siège de la réaction

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu}^{2+} = \mathrm{Zn}^{2+} + \mathrm{Cu}$$

Le travail de sortie d'un électron étant pratiquement le même pour le cuivre et le zinc et les activités du zinc et du cuivre solides

restant constantes, nous obtenons :

$$A'_m = -\Delta G = RT\left(\ln K'_a - \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}}\right) \qquad \text{(XIII, 9)}$$

où $a'_{Zn^{2+}}$ et $a'_{Cu^{2+}}$ sont les activités des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution.

La f.é.m. de la pile (XIII, 1) sera donc :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} \qquad \text{(XIII, 10)}$$

où

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K'_a \qquad \text{(XIII, 11)}$$

Autrement dit, E° est égale à la f.é.m. de cette pile lorsque le rapport des concentrations est tel que $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}}$ (et en particulier dans les conditions standard, c'est-à-dire quand $a_{Zn^{2+}} = 1$ et $a_{Cu^{2+}} = 1$).

La f.é.m. normale de cet élément est, à 25°, égale à 1,103 V. D'après (XIII, 3), nous avons à cette même température :

$$-\Delta G^\circ = 2 \cdot 23\,060{,}9 \cdot 1{,}103 = 50{,}88 \text{ kcal}$$

d'où

$$\log K'_a = \frac{-\Delta G^\circ}{2{,}303RT} = \frac{50{,}88 \cdot 1000}{1\,364{,}3} = 37{,}293$$

$$K'_a = \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a'_{Cu^{2+}}} = 2 \cdot 10^{37}$$

A l'équilibre, le rapport des activités est approximativement égal au rapport des concentrations ; par conséquent, la relation que nous venons d'établir montre que dans la réaction considérée, l'équilibre est fortement déplacé vers la droite et que le zinc peut évincer presque complètement le cuivre de la solution de son sel.

Comme nous l'avons vu plus haut, une pile fonctionne de façon réversible lorsque sa f.é.m. ne dépasse que d'une quantité infiniment petite la f.é.m. extérieure de sens contraire. Par suite, c'est seulement dans ces conditions que le travail qu'elle produit est égal au travail maximal de la réaction et que la différence de potentiel entre ses électrodes est la plus grande. Plus les conditions réelles s'en distingueront, plus la f.é.m. de la pile sera petite et plus le travail effectif différera du travail maximal de la réaction.

Dans la suite, nous ne considérerons que les piles réversibles fonctionnant dans les conditions de la réversibilité.

§ 173. Les potentiels d'électrode et les f.é.m. des éléments galvaniques. Une pile est constituée de deux *demi-piles* comprenant chacune une électrode. Les piles les plus diverses peuvent être composées à partir de ces demi-piles. A l'heure actuelle, on ne possède malheureusement pas de méthode théorique ou expérimentale qui

permette de déterminer sûrement les différences de potentiel correspondant à des électrodes isolées. On ne peut connaître que la f.é.m. d'une pile, c'est-à-dire la somme algébrique de deux différences de potentiel: potentiel de contact et potentiel de diffusion (XIII, 2).

Cependant, il suffit en pratique de connaître des grandeurs *conventionnelles* qui caractérisent les potentiels des diverses électrodes par rapport au potentiel d'une électrode choisie comme électrode de référence. Quand on connaît ces grandeurs pour deux demi-piles, on peut en déduire la f.é.m. de la pile complète. Nous limiterons notre étude au seul cas des solutions aqueuses d'électrolytes.

De nos jours, l'électrode de référence est toujours l'*électrode normale à hydrogène* *. La grandeur conventionnelle qui caractérise le potentiel d'une électrode donnée est la f.é.m. de la pile constituée par cette électrode et par l'électrode normale à hydrogène. Cette grandeur s'appelle *potentiel d'électrode* (nous le désignerons par la lettre E, tout comme la f.é.m. de la pile).

Pour ce qui est du signe du potentiel d'électrode, les systèmes différaient tout récemment encore selon les auteurs. L'Union Internationale de Chimie pure et appliquée vient de décider de recommander un seul système. *Il est d'usage d'attribuer au potentiel d'électrode le signe de la charge de celle-ci par rapport à l'électrode normale à hydrogène.*

Ainsi,

le potentiel d'une électrode donnée est une grandeur égale au potentiel de celle-ci par rapport à l'électrode normale à hydrogène **.

Déterminons par exemple la relation entre le potentiel d'électrode E et la concentration en ions de la solution dans le cas d'une électrode de zinc plongeant dans une solution où l'activité des ions zinc est a_+. Comme les potentiels d'électrode peuvent être considérés comme des cas particuliers des f.é.m. de piles, nous nous servirons des relations établies au § 172.

Il est d'usage actuellement d'indiquer à côté gauche l'électrode à hydrogène, lorsqu'on représente les piles servant à définir le poten-

* Dans l'électrode *normale* à hydrogène, la concentration des ions hydrogène en solution correspond à l'activité $a_{H^+} = 1$ et la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse est égale à 1 atm. Son fonctionnement est régi par la réaction

$$H_2 = H^+ + e^-$$

(Pour plus de détails, cf. § 174.)

** Le potentiel d'une électrode donnée rend compte de la différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode normale à hydrogène mais aussi du potentiel de contact correspondant.

tiel d'électrode. La réaction chimique correspondante est alors écrite sous une forme satisfaisant aux conditions suivantes : les ions positifs passent par la pile de gauche à droite, les ions négatifs de droite à gauche. Au potentiel d'électrode positif, la réaction donnée possède ΔG négatif, et l'élément fournit le travail égal à nFE. Si le potentiel d'électrode est négatif aux conditions données, la réaction se déroulera spontanément seulement dans le sens inverse.

Considérons la pile constituée de deux demi-piles : l'électrode normale à hydrogène et l'électrode de zinc :

$$PtH_2 \mid H^+ \vdots Zn^{2+} \mid Zn$$

$$a_{H^+} = 1 \quad a_{Zn^{2+}} = a_+$$

Lorsque la pile débite, l'électrode de zinc est le siège de la réaction

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

tandis qu'à l'électrode à hydrogène on a :

$$H_2 = 2H^+ + 2e^-$$

Par conséquent, l'électrode de zinc est négative.

On peut représenter la réaction globale qui accompagne le fonctionnement de cette pile par l'équation

$$Zn^{2+} + H_2 = Zn + 2H^+$$

Le potentiel de l'électrode de zinc est égal à la f.é.m. de cette pile. A l'aide de l'expression (XIII, 8) de la f.é.m. et compte tenu du fait que les activités du zinc métallique, de l'hydrogène gazeux sous 1 atm et des ions hydrogène dans l'électrode normale à hydrogène sont égales à l'unité ($a_{Zn} = a_{H_2} = a_{H^+} = 1$), on peut déduire l'équation qui exprime le potentiel de l'électrode de zinc en fonction de l'activité des ions zinc en solution :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n_e F} \ln a_+ \qquad \text{(XIII, 12)}$$

où E° est le potentiel de l'électrode de zinc lorsque l'activité de ses ions en solution est $a_{Zn^{2+}} = 1$. Cette grandeur, appelée *potentiel normal* (ou *étalon*) du zinc, constitue une constante caractéristique de ce métal à une température déterminée.

Les équations de la forme (XIII, 12) s'appliquent aussi aux autres métaux. Elles expriment le potentiel E d'une électrode donnée en fonction des activités des cations correspondants, lorsque E° représente le potentiel normal de cette électrode.

Le potentiel normal (ou étalon) d'une électrode donnée est le potentiel de celle-ci, lorsque l'activité des ions qui déterminent le processus dont elle est le siège est égale à l'unité.

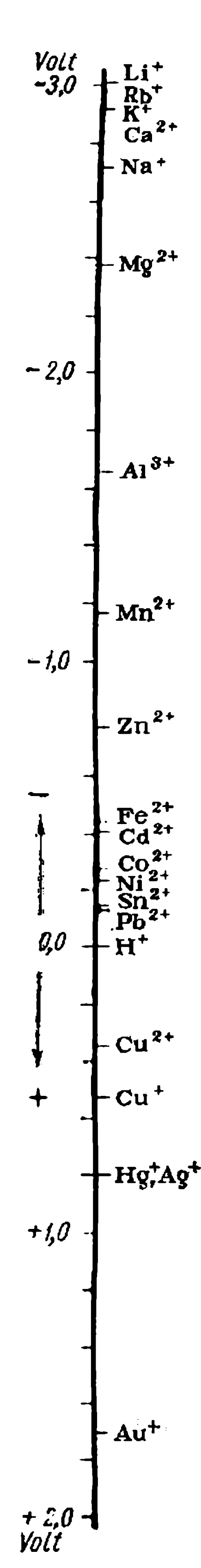


Fig. 137. Série des tensions

Quand il s'agit de solutions suffisamment diluées, on remplace l'activité par la concentration dans l'équation (XIII, 12). Sous cette forme, cette équation est souvent appelée *équation de Nernst* (*équation de Nernst-Turin*).

Les potentiels normaux de quelques électrodes à 25° sont donnés fig. 137 et *Tableau 44*. Il faut remarquer que le potentiel normal dépend non seulement de la nature du métal, mais aussi de la grandeur de la charge de ses ions en solution.

D'après le système de notation que nous avons adopté, un potentiel normal *négatif* correspond aux électrodes qui sont chargées négativement par rapport à l'électrode normale à hydrogène, c'est-à-dire que lorsque la pile débite, les ions du métal passent de l'électrode en solution. Par conséquent, le passage des ions du métal de la solution à une électrode donnée (processus considéré au *Tableau 44*) exigerait une f.é.m. extérieure, supérieure au potentiel normal de cette électrode, ce qui signifie qu'il ne peut être réalisé qu'au moyen d'une électrolyse.

Un potentiel normal *positif* indique, au contraire, que l'électrode considérée se charge positivement par rapport à l'électrode normale à hydrogène, c'est-à-dire que les ions du métal passent de la solution à l'électrode, lorsque la pile débite.

Le signe de la charge d'une électrode donnée faisant partie d'une cellule électrochimique, par rapport à une autre électrode de cette cellule, peut coïncider ou non avec le signe de son potentiel d'électrode, puisque le premier dépend de la nature de l'autre électrode, tandis que celui du potentiel d'électrode est seulement déterminé par comparaison avec l'électrode normale à hydrogène. En d'autres termes, tous les potentiels d'électrodes normaux (*Tableau 44*) sont relatifs aux processus de réduction; lorsqu'on réunit deux de ces électrodes dans une pile, si l'une d'elles est bien le siège d'une réduction, il se produit une oxydation sur l'autre.

Les potentiels normaux E° étant donnés, on en déduit aisément, à l'aide de l'équation (XIII, 12), les potentiels d'électrodes d'un métal pour des solutions de concentrations quelconques, si on connaît les activités correspondantes de l'électrolyte en solution (à moins que cette dernière soit assez diluée pour qu'on puisse se servir des concentrations au lieu des activités).

A. Froumkine est parvenu à établir que la formation d'une double couche électrique à la limite métal-solution dépend de

Potentiels normaux (étalon) d'électrodes $E°$ (V) dans l'eau à 25 °C (série des tensions)

Electrode	Processus à l'électrode	I
A. Electrodes réversibles par rapport au cation		
$Li^{+} \mid Li$	$Li^{+} + e^{-} \rightleftarrows Li$	—3,045
$K^{+} \mid K$	$K^{+} + e^{-} \rightleftarrows K$	—2,925
$Na^{+} \mid Na$	$Na^{+} + e^{-} \rightleftarrows Na$	—2,714
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Mg$	—2,37
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftarrows Al$	—1,66
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Zn$	—0,763
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Fe$	—0,440
$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Cd$	—0,403
$Co^{2+} \mid Co$	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Co$	—0,277
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Ni$	—0,250
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Sn$	—0,136
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Pb$	—0,126
$H^{+} \mid H_2$	$H^{+} + e^{-} \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$	0,0000
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Cu$	+0,337
$Cu^{+} \mid Cu$	$Cu^{+} + e^{-} \rightleftarrows Cu$	+0,521
$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Hg$	+0,854
$Ag^{+} \mid Ag$	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftarrows Ag$	+0,799
$Au^{3+} \mid Au$	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftarrows Au$	—1,50
$Au^{+} \mid Au$	$Au^{+} + e^{-} \rightleftarrows Au$	+1,7
B. Electrodes réversibles par rapport à l'anion		
$Te^{2-} \mid Te$	$Te + 2e^{-} \rightleftarrows Te^{2-}$	—1,14
$Se^{2-} \mid Se$	$Se + 2e^{-} \rightleftarrows Se^{2-}$	—0,78
$S^{2-} \mid S$	$S + 2e^{-} \rightleftarrows S^{2-}$	—0,48

Suite

Electrode	Processus à l'électrode	$E°$
$HO^- \mid O_2(g)$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftarrows 2OH^-$	+0,401
$I^- \mid I_2(cr)$	$\frac{1}{2} I_2 + e^- \rightleftarrows I^-$	+0,5355
$Br^- \mid Br_2(l)$	$\frac{1}{2} Br_2 + e^- \rightleftarrows Br^-$	+1,0652
$Cl^- \mid Cl_2(g)$	$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightleftarrows Cl^-$	+1,358

la grandeur et du signe de la différence de potentiel entre le métal et la solution, si bien que cette couche disparaît lorsque la charge d'une électrode par rapport à la solution devient nulle. Le potentiel d'une telle électrode (à charge nulle) rapporté à l'électrode normale à hydrogène est appelé *potentiel de charge nulle*. Il est égal à la f.é.m. d'une pile constituée d'une telle électrode et de l'électrode normale à hydrogène. Les valeurs du potentiel de charge nulle de quelques électrodes sont données au *Tableau 45*. La différence des potentiels de charge nulle de deux électrodes dépend de la différence de potentiel de contact entre les métaux correspondants.

Tableau 45

Potentiel de charge nulle $E_{ch.n}$ (V) de quelques métaux et du graphite en solutions aqueuses à la température ambiante

Matériau de l'électrode	$E_{ch.n}$	Matériau de l'électrode	$E_{ch.n}$
Cd	−0,9	Hg	−0,20
Tl	−0,8	Graphite	−0,07
Ga	−0,80	Ni	−0,06
Pb	−0,69	Ag	+0,05
Zn	−0,63	Te	+0,61

L'étude de cette question a abouti à une meilleure compréhension de la structure de la double couche et du rôle de la différence de potentiel de contact.

Lorsqu'on néglige le potentiel de diffusion, la f.é.m. d'une pile quelconque est déterminée comme la différence des potentiels d'électrodes :

$$E = \left(E_2^\circ + \frac{RT}{n_{e,2}F} \ln a_2\right) - \left(E_1^\circ + \frac{RT}{n_{e,1}F} \ln a_1\right) \quad \text{(XIII, 13)}$$

ou

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\frac{1}{n_{e,2}}}}{a_1^{\frac{1}{n_{e,1}}}} \qquad \text{(XIII, 14)}$$

où $E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$ est la f.é.m. de la pile, lorsque les activités des ions en solution sont $a_1 = 1$ et $a_2 = 1$.

E° s'appelle la *f.é.m. normale* (ou *standard*) *de la pile considérée.*

Si les valences des ions sont identiques, l'équation (XIII, 14) se simplifie et devient:

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_2}{a_1}} \qquad \text{(XIII, 15)}$$

Si les solutions sont diluées, on peut utiliser les concentrations au lieu des activités.

Dans le cas de la pile (XIII, 1), les potentiels normaux d'électrodes sont:

$$E_1^\circ = E^\circ_{Zn^{2+}} = -0{,}763 \text{ V}$$

$$E_2^\circ = E^\circ_{Cu^{2+}} = 0{,}34 \text{ V}$$

d'où on déduit la f.é.m. de la pile:

$$E^\circ = 0{,}34 - (-0{,}763) = +1{,}103 \text{ V}$$

La valeur obtenue $E^\circ = 1{,}087$ V se distingue de la valeur calculée de 0,016 V, car nous n'avons pas tenu compte du potentiel de diffusion.

Quand les f.é.m. de deux piles à une électrode semblable sont connues, leur différence (ou leur somme, suivant le signe) définit la f.é.m. de la pile constituée de deux électrodes dissemblables.

Considérons par exemple les deux piles * :

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd \qquad \text{(a)}$$

$$Cd \mid CdSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu \qquad \text{(b)}$$

Leurs f.é.m. sont respectivement égales à:

$$E_a = E_{Cd^{2+}} - E_{Zn^{2+}} \quad \text{et} \quad E_b = E_{Cu^{2+}} - E_{Cd^{2+}}$$

On peut en déduire la f.é.m. de la pile:

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu \qquad \text{(c)}$$

Elle est égale à:

$$E_c = E_a + E_b = E_{Cu^{2+}} - E_{Zn^{2+}} \qquad \text{(XIII, 16)}$$

* Comme la différence des potentiels d'électrodes comprend la différence de potentiel de contact, on peut, dans ce cas, ne pas indiquer les surfaces de séparation correspondant au potentiel de contact, afin de simplifier l'écriture.

Cette relation est largement utilisée pour déterminer les f.é.m. des divers éléments ; elle conditionne le recours à une électrode zéro conventionnelle.

Nous passerons à l'étude de quelques types d'électrodes et de piles après avoir pris connaissance de leur classification et de la nomenclature correspondante.

Toutes les électrodes que nous avons examinées jusqu'alors fonctionnent grâce à un échange de cations entre l'électrode et la solution. De telles électrodes sont dites *réversibles par rapport au cation.* Il existe aussi bien des électrodes *réversibles par rapport à l'anion* (Cl^-, Br^-).

On distingue les électrodes de première et de seconde espèce. Les *électrodes de première espèce* sont les systèmes dans lesquels la concentration des ions en solution, par rapport auxquels l'électrode est réversible, peut être variable ; les *électrodes de seconde espèce* sont les systèmes dans lesquels le métal de l'électrode (par exemple Ag), couvert de sel peu soluble de ce métal (AgCl), est dans la solution qui contient l'électrolyte bien soluble aux mêmes anions. Le travail d'une telle électrode est étudié au § 175* sur l'exemple de l'électrode au calomel. On emploie encore des électrodes qui n'échangent ni anions ni cations avec la solution, mais qui assurent seulement l'arrivée et le départ des électrons nécessaires aux réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu entre les substances dissoutes. On les appelle *électrodes d'oxydo-réduction* ou *électrodes redox.*

Les cellules composées de deux électrodes (de telle ou telle espèce) produisent du courant à partir de réactions chimiques. Aussi on les réunit sous l'appellation de *cellules électrochimiques.* Il existe de même des piles dont le travail ne résulte que d'une différence des concentrations de l'électrolyte selon les régions de la solution (le matériau des électrodes étant le même) ou d'une différence des concentrations des électrodes elles-mêmes (ces dernières plongeant dans une même solution) *. Ces piles sont appelées *piles de concentration.* Le courant y est obtenu par suite de la tendance de la concentration à s'égaliser.

Un groupe particulier est constitué des *électrodes à gaz.* Un conducteur en matériau inerte (platine, graphite, etc.) est saturé en permanence par un gaz qui participe à un échange ionique avec une solution. Les électrodes gazeuses peuvent être réversibles par rapport au cation (électrode à hydrogène) ou réversibles par rapport aux anions (électrode à oxygène ou à chlore).

Avant l'invention de la dynamo, les piles étaient l'une des sources de courant électrique les plus avantageuses. La mise en œuvre des générateurs mécaniques a permis d'obtenir l'énergie électrique en grande quantité à un prix telle-

* On peut prendre par exemple des amalgames de diverses concentrations d'un même métal (éléments de Turin).

ment bas que les piles ne présentent plus d'intérêt qu'en tant que sources de courant auxiliaires, sous formes de piles sèches, d'accumulateurs, etc. Cependant, l'intérêt des éléments galvaniques a rebondi ces dernières années à la suite de l'obtention des données expérimentales relatives à la *pile à combustible.* Ce terme désigne les éléments galvaniques qui transforment directement en courant électrique l'énergie dégagée par l'oxydation d'un combustible. L'idée de cet élément est due à P. Iablotchkov (1877). A l'heure actuelle on cherche à donner à cet élément une forme qui soit utilisable en pratique. Si ces recherches aboutissent, le rendement d'une telle pile pourra être de beaucoup supérieur à celui du procédé consistant à brûler le combustible dans la chaudière d'une machine à vapeur ou le cylindre d'un moteur. Les résultats obtenus ne nous satisfont pas encore, mais il est invraisemblable que les études intensives des différentes variantes de cette pile ne soient pas finalement couronnées de succès.

§ 174. L'électrode à hydrogène. Cette électrode est constituée d'une lame de platine platiné * plongée dans une solution contenant

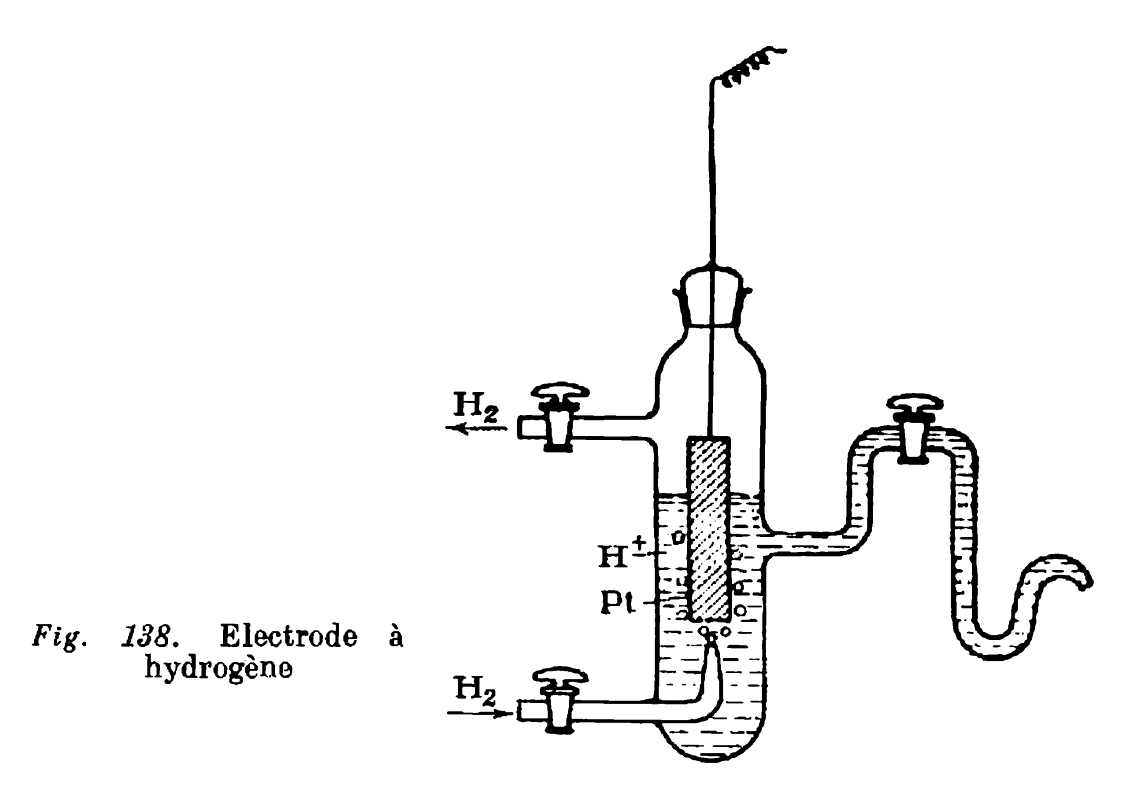


Fig. 138. Electrode à hydrogène

des ions hydrogène et traversée par un courant d'hydrogène gazeux. La fig. 138 représente l'un des types usuels de l'électrode à hydrogène.

L'électrode à hydrogène est le siège de la réaction

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + e^-$$

qui est tout à fait analogue aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes métalliques réversibles par rapport au cation.

* Le *platinage* est l'opération consistant à recouvrir une surface d'une couche de noir de platine (c'est-à-dire de platine très dispersé) qui se dépose par électrolyse sur la lame même.

Le platine joue le rôle d'un conducteur inerte et il peut être remplacé par du palladium, de l'iridium, de l'or ou par quelques autres métaux. Le potentiel d'une telle électrode dépend de la concentration en ions hydrogène de la solution, de la pression de l'hydrogène dans la phase gazeuse et de la température. Lorsque la pression est constante et égale à $p_{H_2} = 1$ atm, on a:

$$E_{H^+} = E^{\circ}_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad \text{(XIII, 17)}$$

On peut montrer qu'à une autre pression p_{H_2}:

$$E_{H^+} = E^{\circ}_{H^+} + \frac{RT}{F} \left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2} \right) \qquad \text{(XIII, 18)}$$

L'électrode à hydrogène peut être utilisée quelles que soient la pression de l'hydrogène, la concentration en ions hydrogène de la solution et la température. Son potentiel dépend des conditions de travail.

On choisit pour électrode normale à hydrogène (dont le potentiel est supposé nul) l'électrode à hydrogène pour laquelle l'activité des ions hydrogène en solution est $a_{H^+} = 1$ *et la pression de l'hydrogène gazeux * égale à 1 atm ; l'électrode à hydrogène et l'électrode qui lui est conjuguée se trouvent, de plus, à la même température.*

Ainsi, $E^{\circ}_{H^+} = 0$ et l'équation (XIII, 18) s'écrit:

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \left(\ln a_{H^+} - \frac{1}{2} \ln p_{H_2} \right) \qquad \text{(XIII, 19)}$$

et si $p_{H_2} = 1$ atm (conditions de fonctionnement habituelles):

$$E_{H^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad \text{(XIII, 20)}$$

En portant dans (XIII, 19) les valeurs numériques de R et de F et en passant aux logarithmes décimaux, nous aurons:

$$E_{H^+} = 1{,}984 \cdot 10^{-4}\, T \left(\log a_{H^+} - \frac{1}{2} \log p_{H_2} \right) \qquad \text{(XIII, 21)}$$

Si $p_{H_2} = 1$ atm:

$$\left. \begin{aligned} E_{H^+} &= 1{,}984 \cdot 10^{-4}\, T \log a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -1{,}984 \cdot 10^{-4}\, T\, (\text{pH}) \end{aligned} \right\} \qquad \text{(XIII, 22)}$$

et, en particulier, à 25 °C, et si $p_{H_2} = 1$ atm:

$$\left. \begin{aligned} E_{H^+} &= 5{,}915 \cdot 10^{-2} \log a_{H^+} \\ E_{H^+} &= -5{,}915 \cdot 10^{-2}\, \text{pH} \end{aligned} \right\} \qquad \text{(XIII, 23)}$$

* L'hydrogène qui se trouve au-dessus d'une solution aqueuse ou qui la traverse contient de la vapeur d'eau ; aussi il s'agit ici de la pression partielle.

Quand les solutions sont suffisamment diluées, il est possible de remplacer les activités par les concentrations. Par ailleurs, les relations entre les concentrations et les activités sont connues pour les acides usuels si bien que les calculs ne présentent aucune difficulté.

L'électrode à hydrogène est très sensible aux variations des conditions de travail. Pour obtenir des résultats tout à fait exacts et invariables, il convient de veiller particulièrement à la pureté de l'hydrogène et de la surface du platine.

Convenablement utilisée, l'électrode à hydrogène fournit des résultats très précis, exploitables jusqu'à 0,000 01 V. Mais la sensibilité aux fluctuations des conditions de processus complique fortement son usage. Aussi on recourt d'habitude à d'autres électrodes dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est bien déterminé et dont l'utilisation n'exige pas de si grandes précautions. En mesurant le potentiel relativement à une telle électrode, on en déduit facilement le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène de façon identique à celle qui a permis d'établir la relation (XIII, 16). La plus importante de ces électrodes est l'*électrode au calomel.*

§ 175*. L'électrode au calomel. Il existe plusieurs sortes d'électrodes réversibles par rapport à l'anion; pour toutes, le potentiel d'électrode en fonction de l'activité de l'anion en solution s'exprime par la relation

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n_e F} \ln a_- \qquad \text{(XIII, 24)}$$

analogue à (XIII, 12), mais qui en diffère cependant par le signe de ln a, car la formation des ions négatifs (Cl^-, Br^-, etc.) à partir d'atomes neutres est un processus de réduction et non d'oxydation comme pour la formation des ions positifs (Zn^{2+}, K^+, etc.).

Certaines électrodes à gaz (à oxygène, à chlore, à brome) dont le principe de fonctionnement rappelle l'électrode à hydrogène sont néanmoins réversibles par rapport aux anions correspondants et non par rapport aux cations. Il faut souligner, toutefois, que les électrodes de seconde espèce se révèlent plus stables et plus sûres.

Lorsqu'on recouvre une électrode métallique d'une couche d'un sel peu soluble de ce métal et qu'on la plonge dans une solution d'un sel très soluble contenant le même anion (électrode de seconde espèce), l'élément ainsi constitué fonctionne de façon réversible par rapport à cet anion. L'électrode au calomel (fig. 139) en est un exemple. Elle est composée d'une pâte de mercure et de calomel (Hg_2Cl_2) plongeant dans une solution de KCl (en général, normale, décinormale ou saturée). Le processus correspond à la notation:

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2;\ \ KCl\ (a)$$

L'électrode est le siège de la réaction *

$$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e^-$$

Son potentiel est déterminé par la relation

$$E = E^\circ_{cal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Cette électrode est donc une électrode à chlore dans laquelle les ions chlore ne proviennent pas de Cl_2 à l'état gazeux mais du chlorure

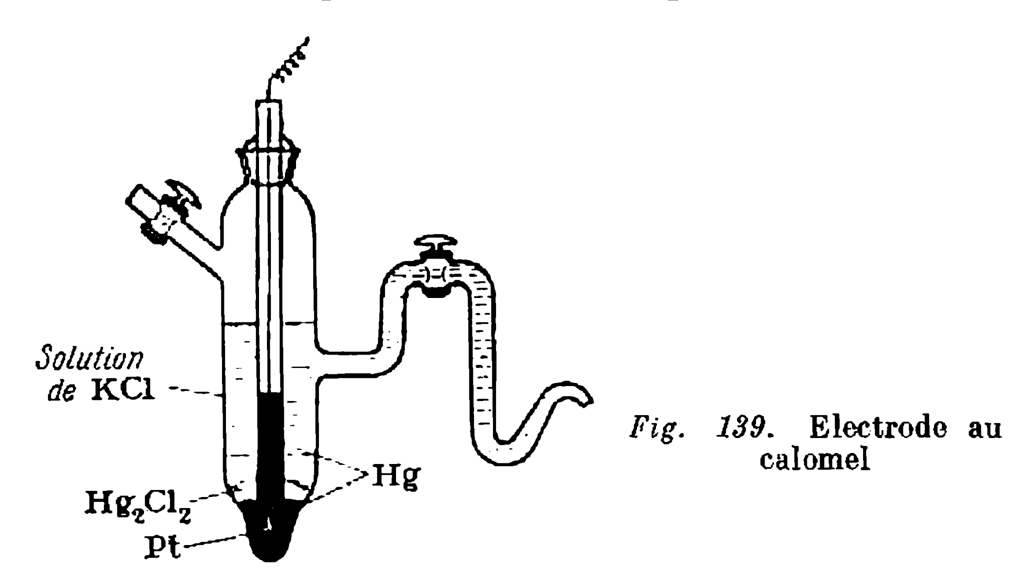


Fig. 139. Electrode au calomel

de mercure solide. Le potentiel de cette électrode relativement à l'électrode normale à hydrogène à 25° est $E = +0{,}3369$ V pour une solution 0,1 N de KCl, $E = +0{,}2819$ V pour N et $E = +0{,}2458$ V lorsque la solution est saturée (à 20°, on a respectivement 0,3379, 0,2859 et 0,2490 V). A cause de la toxicité du mercure, on utilise plutôt, de nos jours, une électrode à chlorure d'argent.

En plus des électrodes au calomel, à chlorure d'argent et à hydrogène, il faut encore citer l'*électrode à quinhydrone* dont on trouvera la description au § 178, et les électrodes d'antimoine et de verre. Chacune a ses avantages, ses défauts et son domaine d'application particulier.

Les électrodes à hydrogène, au calomel et les autres électrodes citées constituent des demi-piles, qui, conjuguées avec une électrode

---

* Plus précisément, l'électrode est le siège de la réaction $Hg \rightleftarrows Hg^+ + e^-$. Mais en présence de chlorure de potassium, l'activité des ions mercure dans une solution saturée de calomel est déterminée par l'activité des ions chlore, puisque leur produit est constant à température invariable et qu'il est égal au produit de solubilité:

$$a_{Hg^+} \cdot a_{Cl^-} = L$$

à étudier, forment une pile entière (fig. 140). La mesure de la f.é.m. de celle-ci permet de déterminer le potentiel inconnu de l'électrode.

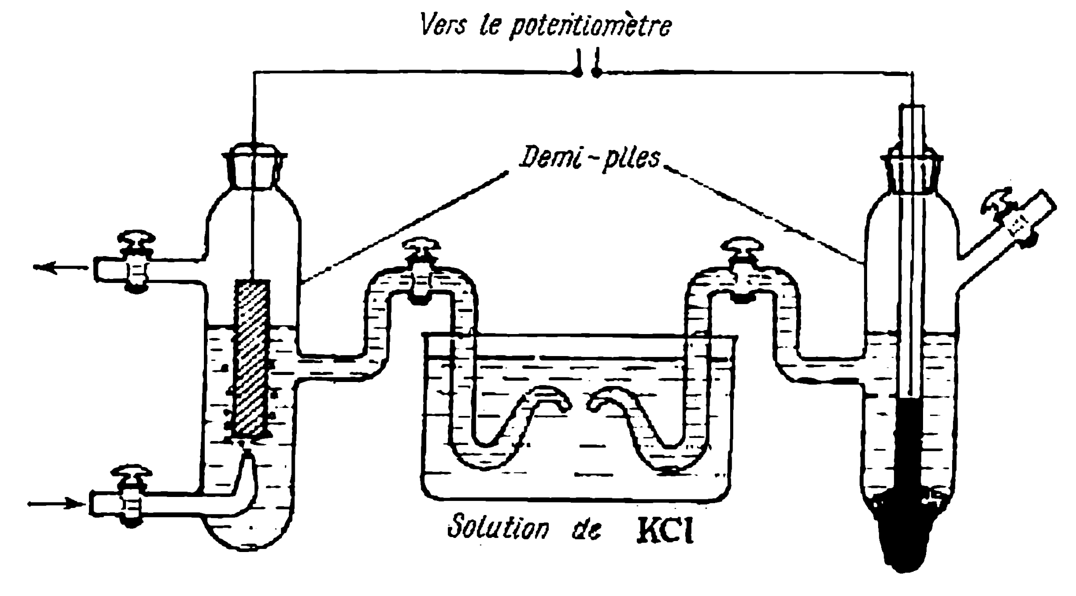


Fig 140. Pile

§ 176*. Mesure des forces électromotrices. Elément étalon. Lorsqu'une pile débite, sa f.é.m. ne reste pas constante, car les concentrations des solutions varient au cours de ce processus et que

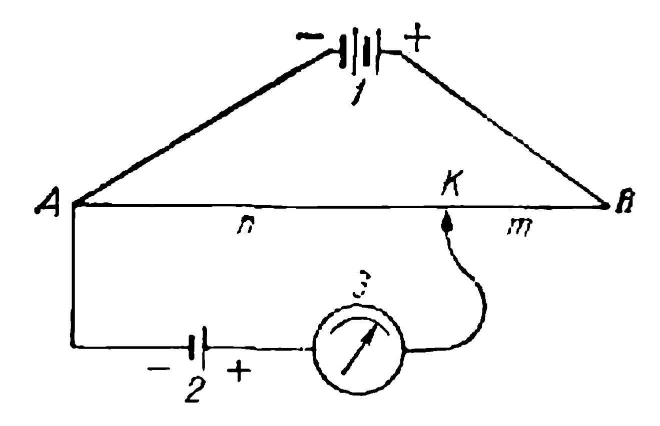


Fig. 141. Schéma de la mesure de la f.é.m. par méthode d'opposition

d'autres facteurs se manifestent. Aussi les mesures précises de la f.é.m. doivent-elles s'effectuer avec un minimum de débit. La *méthode d'opposition* (*méthode de Poggendorf*) satisfait à cet impératif; elle permet de déterminer la f.é.m. d'une pile par la mesure de la différence de potentiel correspondant à des conditions de travail réversibles. Le schéma de mesure de la f.é.m. par cette méthode est représenté fig. 141.

Le circuit d'un accumulateur *1*, dont la f.é.m. est connue, est fermé par le fil *AB*. Ce fil doit avoir une résistance constante sur

toute sa longueur, il faut donc qu'il soit homogène et de section constante. Dans ces conditions, la chute de tension entre ses extrémités *A* et *B* est proportionnelle à sa longueur. Ce fil est tendu le long d'une règle graduée. Le circuit de dérivation comprend la pile à mesurer *2* (placée de manière que sa f.é.m. soit opposée à celle de l'accumulateur), puis un galvanomètre sensible *3*. On déplace le curseur *K* jusqu'à ce que la f.é.m. de la pile soit exactement compensée, c'est-à-dire que le galvanomètre ne décèle plus le passage

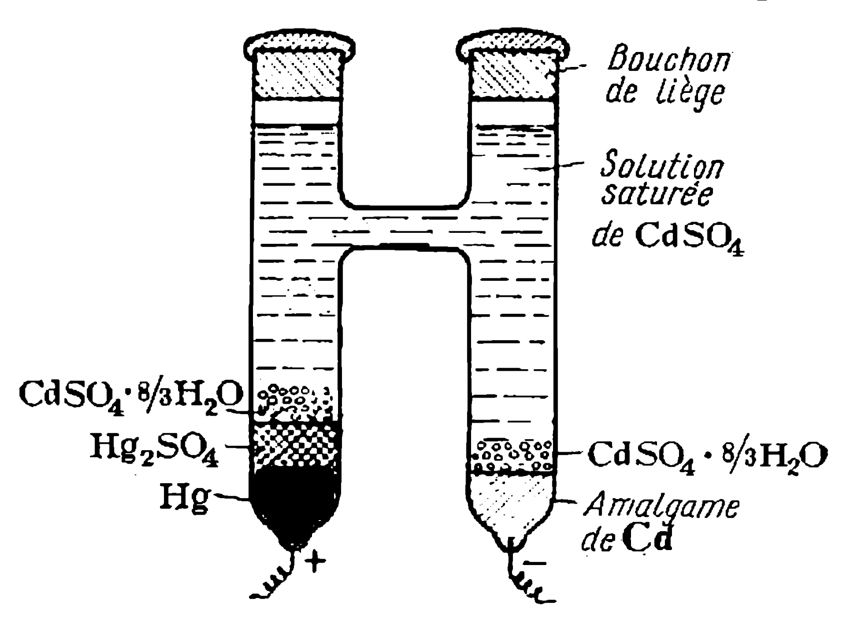


Fig. 142. Elément Weston

du courant. Cela signifie que la chute de potentiel entre les points *A* et *K* du fil est égale à la f.é.m. E_2 de la pile inconnue. Connaissant la longueur *n* du segment *AK*, la longueur *m* de la portion *KB* et la f.é.m. E_1 du générateur *1*, on en déduit la f.é.m. de la pile mesurée :

$$E_2 = E_1 \frac{n}{n+m} \qquad \text{(XIII, 25)}$$

Dans les mesures des f.é.m., il est souvent utile de recourir à une pile auxiliaire dont la f.é.m. est invariable et bien déterminée. A l'heure actuelle, on se sert à cet effet d'un *élément étalon* (ou *élément Weston*), représenté fig. 142. Son électrode négative est un amalgame de cadmium en contact permanent avec les hydrates cristallisés $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$ saturant une solution de sulfate de cadmium ; l'électrode positive est composée d'une pâte de mercure et de Hg_2SO_4, placée dans la même solution. Afin d'obtenir un meilleur contact avec le conducteur, une petite quantité de mercure est introduite sous la pâte. L'électrode positive de cette pile est semblable à l'électrode au calomel, mais son fonctionnement est réversible vis-à-vis des ions SO_4^{2-} et non vis-à-vis des Cl^-. L'électrode

négative entre dans la catégorie des électrodes à amalgame que nous étudierons au § 177. Lorsque cette pile débite, on a la réaction

$$Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3\,H_2O = CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O + 2Hg$$

Si le circuit n'est fermé que par brefs moments, comme c'est le cas lors des mesures décrites plus haut, la pile fonctionne de façon tout à fait réversible et stable. Ceci s'explique par le fait que les deux électrodes sont en solution saturée. A 20 °C, sa f.é.m. est $E = 1{,}01830$ V, à 25 °C, $E = 1{,}01807$ V et aux autres températures, elle est déterminée par la formule

$$E = 1{,}01830\,[1 - 4{,}06 \cdot 10^{-5}\,(t-20) - 9{,}5 - 10^{-7}\,(t-20)^2 + \\ + 1 \cdot 10^{-8}\,(t-20)^3]\ \mathrm{V}$$

§ 177. Piles de concentration et potentiels de diffusion. Dans ces piles, le courant résulte de la tendance des concentrations à s'égaliser dans les diverses parties de la pile. Il en existe deux espèces typiques: 1) celles dont les électrodes du même matériau plongent dans des solutions de concentrations différentes d'un même électrolyte (ou, plus généralement, dans des solutions d'inégales concentrations en ions par rapport auxquels les électrodes sont réversibles) et 2) celles dans lesquelles une même solution est en contact avec des électrodes constituées d'un même matériau, mais contenant la substance active à des concentrations différentes (électrodes à gaz et à amalgame). Il existe bien sûr des piles qui cumulent ces différences.

Un exemple de pile de première espèce est constitué par la pile

$$\underset{\mathcal{E}_1}{(-)\,Ag\,|}\,AgNO_3\,(a_1)\,\underset{\mathcal{E}_d}{|}\,AgNO_3\,(a_2)\,\underset{\mathcal{E}_2}{|\,Ag\,(+)} \qquad (XIII,\ 26)$$

où $a_1 < a_2$.

Dans cette pile, nous avons deux différences de potentiel aux électrodes $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ et une différence de potentiel de diffusion $\mathcal{E}_d$. Laissons de côté le potentiel de diffusion et déterminons les potentiels d'électrodes correspondants E_1 et E_2, à l'aide de l'équation (XIII, 12)

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_1 \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F}\ln a_2$$

Les constantes E_1° et E_2° sont égales entre elles quand les électrodes sont constituées du même matériau; par suite, si on ne tient pas compte du potentiel de diffusion, on aura:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad (XIII,\ 27)$$

Une autre pile de cette catégorie est composée de deux électrodes à hydrogène, dont l'une est normale et l'autre fonctionne avec

$p_{H_2} = 1$ atm et $a_{H^+} \neq 1$ atm. Sa f.é.m. est déterminée par l'équation (XIII, 20).

Les piles à électrodes *à gaz* ou *à amalgame* sont de seconde espèce. Considérons par exemple la pile comprenant deux électrodes à hydrogène dont l'une est normale et dont l'autre fonctionne avec $a_{H^+} = 1$ et $p_{H_2} \neq 1$ atm (pile voisine de la précédente). Ses potentiels d'électrode sont déterminés par (XIII, 19), d'où l'on déduit la f.é.m. de la pile:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \qquad \text{(XIII, 28)}$$

Dans les piles de concentration à amalgame (où les concentrations de l'amalgame sont différentes), les électrodes sont les amalgames d'un même métal de concentrations différentes et en contact avec une même solution.

On appelle *potentiel de diffusion* la différence de potentiel qui apparaît à la limite de deux solutions se distinguant soit par la nature du soluté, soit par la concentration de ce dernier. Ces sauts de potentiel sont peu importants; en général, ils ne dépassent guère 0,03 V et quelquefois ils ont une valeur nulle. Leur cause réside dans les différences de mobilités (et donc de vitesses de diffusion) des ions de diverses espèces. Examinons seulement le cas simple où les solutions en contact contiennent le même électrolyte et ne se distinguent que par sa concentration. Retournons à la pile (XIII, 26).

Le passage de $AgNO_3$ de la solution la plus concentrée en solution la moins concentrée s'effectue grâce à la diffusion des ions: cation Ag^+ et anion NO_3^-. L'ion NO_3^- est doué d'une mobilité plus grande que l'ion Ag^+. Aussi les ions NO_3^- diffusent-ils d'abord à travers la surface de séparation en plus grand nombre que les ions Ag^+. Un saut de potentiel en résulte; la solution la plus diluée se charge négativement et la plus concentrée positivement. Ceci ralentit le passage des ions NO_3^-, et les ions des deux espèces finissent par diffuser avec la même vitesse, le saut de potentiel se maintenant à la surface de séparation.

§ 178. Electrodes et piles d'oxydo-réduction. Les réactions d'oxydation ou de réduction se produisent sur les électrodes de toutes les piles. La dénomination d'électrode (de pile) d'oxydo-réduction n'a pas, toutefois, un sens aussi large. *Les piles (et les électrodes) d'oxydo-réduction (ou redox) sont celles dont le matériau des électrodes ne subit aucune modification et où il n'a qu'un rôle de source ou d'accepteur des électrons reçus ou rendus par les substances qui se réduisent ou s'oxydent à la surface de l'électrode.* L'exemple le plus simple d'une telle électrode est une lame de platine (ou d'un autre métal inerte) plongée dans une solution contenant du chlorure ferreux

$FeCl_2$ et du chlorure ferrique $FeCl_3$. En accouplant une électrode quelconque à cette électrode, on obtient une pile qui est le siège, suivant la nature de l'autre électrode, soit de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}, soit de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

Si cette autre électrode est positive par rapport à l'électrode d'oxydo-réduction, la réaction $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$ s'effectue de gauche à droite (oxydation); si elle est négative, la réaction se déroule de droite à gauche (réduction). On note ici, à la différence des électrodes que nous avons considérées précédemment, que les produits d'oxydation et de réduction restent en solution au lieu de se déposer sur l'électrode. Le potentiel d'une telle électrode est déterminé, tout comme dans les autres cas, par le travail maximal de la réaction : $E = \frac{A'_m}{n_e F}$. Par conséquent, il est lié à la constante d'équilibre par la relation

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = \frac{RT}{n_e F} \ln K_a + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a'_{Fe^{3+}}}{a'_{Fe^{2+}}} \qquad \text{(XIII, 29)}$$

soit :

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} = E^{\circ}_{Fe^{2+}, Fe^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{Fe^{3+}}}{a'_{Fe^{2+}}} \qquad \text{(XIII, 30)}$$

Le *Tableau 46* donne les valeurs des potentiels de certaines électrodes d'oxydo-réduction dans les conditions standard, c'est-à-dire lorsque les concentrations des substances réagissantes sont telles

Tableau 46

Potentiels normaux (standard) d'oxydo-réduction E° (V) dans l'eau, à 25 °C

Electrode	Processus à l'électrode	E°
Cr^{2+}, Cr^{3+}	$Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
Sn^{2+}, Sn^{4+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,153
Cu^+, Cu^{2+}	$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$	+0,153
Fe^{2+}, Fe^{3+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,771
Tl^+, Tl^{3+}	$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftarrows Tl^+$	+1,25
$H^+ \mid PbO_2 \mid Pb^{2+}$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,456
$H_2SO_4 \mid PbO_2 \mid PbSO_4$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685

que l'activité de chacune d'elles soit égale à l'unité. On y trouve des exemples d'électrodes d'oxydo-réduction pour les réactions ayant lieu entre les ions en solution du métal donné et pour les réactions mettant en jeu des combinaisons du métal qui se trouvent à l'état solide. Le *Tableau 46* est étroitement lié au *Tableau 44*. Dans les deux cas, les potentiels sont rapportés à l'électrode normale à hydrogène.

Lorsqu'on conjugue l'électrode donnée avec l'une de celles qui la suivent (c'est-à-dire ayant un potentiel plus positif), elle constitue l'électrode négative de la pile; elle devient le siège d'une réaction d'oxydation, tandis qu'une réduction a lieu sur l'autre électrode qui est positive. La conjugaison d'une électrode avec l'une de celles qui la précèdent (c'est-à-dire ayant un potentiel plus négatif) aura les conséquences inverses.

De nombreuses réactions d'oxydo-réduction mettent en jeu des ions hydrogène. Dans ce cas, le potentiel d'oxydo-réduction dépend bien sûr de la concentration (ou plus exactement de l'activité) des ions hydrogène. La mesure du potentiel d'oxydo-réduction de ces systèmes peut servir à la détermination du pH du milieu.

Les systèmes oxydo-réducteurs peuvent comprendre des composés organiques. Ainsi, l'*électrode à quinhydrone* est souvent utilisée, de nos jours, à la place de l'électrode à hydrogène, dans la mesure du pH. La quinhydrone est un produit cristallin, combinaison de la quinone et de l'hydroquinone. L'hydroquinone est un diphénol $C_6H_4(OH)_2$ et la quinone une dicétone $C_6H_4O_2$ correspondante. La formule de la quinhydrone peut s'écrire sous la forme $C_6H_4O_2 \times \times C_6H_4(OH)_2$. Elle est peu soluble dans l'eau et se dissocie partiellement en solution, en quinone et hydroquinone. Les concentrations de ces deux corps dans une solution saturée de quinhydrone sont constantes et équivalentes. L'hydroquinone étant un acide dibasique faible, elle se dissocie dans une certaine mesure suivant l'équation

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+$$

en formant ainsi un anion, identique par sa composition à la quinone; celui-ci se transforme en quinone en perdant sa charge, c'est-à-dire en s'oxydant:

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2e^-$$

Toute la réaction peut être exprimée par l'équation

$$\underset{\text{quinone}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows \underset{\text{hydroquinone}}{C_6H_4(OH)_2}$$

qui montre que dans ce système d'oxydo-réduction l'équilibre dépend de l'activité des ions hydrogène. C'est pourquoi on peut déterminer le pH d'un milieu par une mesure du potentiel.

Pour effectuer ces mesures, on introduit dans la solution étudiée de la quinhydrone en excès (en pratique, une pincée suffit) pour qu'une partie reste à l'état de dépôt. L'électrode de platine immergée dans la solution est considérée comme une demi-pile et on mesure son potentiel. La commodité de l'opération et la fidélité des résultats sont les principaux avantages de cette méthode. Cependant, elle est inapplicable dans les milieux alcalins (pH $>$ 7) ou en présence de certains sels.

§ 179*. Variation des f.é.m. des piles avec la température. En portant (XIII, 3) dans l'équation (VII, 46)

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta T} \right)_p$$

nous obtenons :

$$E = -\frac{\Delta H}{n_e F} + T \cdot \frac{dE}{dT} \qquad \text{(XIII, 31)}$$

où ΔH est l'effet thermique de la réaction se déroulant dans la pile considérée.

Les f.é.m. des piles sont de nos jours mesurées avec une grande précision, tandis que les équations (XIII, 3) et (XIII, 31) permettent de déterminer les caractéristiques thermodynamiques fondamentales de la réaction (ΔG et ΔH, et par conséquent ΔS). Remarquons que si les f.é.m. sont exprimées en volts dans les équations (XIII, 3) et (XIII, 31), les grandeurs énergétiques s'obtiennent en joules (ou watts-secondes) par mole. Une calorie équivaut à 4,1840 joules absolus, aussi pour avoir ΔG et ΔH en calories, il convient de remplacer F par le facteur:

$$\frac{96\,487{,}0}{4{,}1840} = 23\,060{,}9$$

Ainsi :

$$\Delta G = -23\,060{,}9 n_e E \qquad \text{(XIII, 32)}$$

$$E = T\frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta H}{23\,060{,}9 n_e} \qquad \text{(XIII, 33)}$$

Tableau 47

F.é.m., E (V), coefficient de température de la f. é. m. $\frac{dE}{dT}$ (V/degré) et effets thermiques ΔH (cal) de quelques éléments galvaniques

Elément galvanique *	E	$\frac{dE}{dT}$	ΔH calculé	ΔH déterminé thermochimiquement	ΔS
Zn | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu	1,0934	−0,00043	−56145	−55189	−19,8
Pb | $PbCl_2$ | Hg_2Cl_2 | Hg	0,5356	+0,000145	−22710	−22630	−6,7
Pb | $PbCl_2$ | AgCl | Ag	1,4900	−0,000186	−25157	−24440	−8,6
Hg | $HgCl_2$ | KCl | KOH, Hg_2O | Hg	0,1542	+0,000837	+4400	+3280	+38,6
Ag | AgCl | Hg_2Cl_2 | Hg	0,0456	+0,000338	+2546	+3800	+15,6

* Il correspond à ces éléments les réactions suivantes:
$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ $Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$
$Pb + Hg_2Cl_2 = 2Hg + PbCl_2$ $Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KCl + H_2O$
$2Ag + Hg_2Cl_2 = 2Hg + 2AgCl$

D'après les équations (VII, 44) et (XIII, 3), la variation de l'entropie dans la réaction sera :

$$\Delta S = 23\,060{,}9 n_e \frac{dE}{dT} \qquad \text{(XIII, 34)}$$

Au *Tableau 47* on trouvera, pour quelques piles, les données expérimentales qui caractérisent (dans les conditions de l'expérience) les grandeurs ΔH et ΔS.

§ 180*. Détermination potentiométrique du pH et titrage potentiométrique. On appelle *détermination potentiométrique* toute détermination d'une propriété quelconque au moyen de la mesure de la f.é.m. de telle ou telle pile. De toutes ces méthodes, les plus répandues sont la détermination du pH et le titrage potentiométrique.

Les mesures potentiométriques permettent aussi de déterminer les divers paramètres thermodynamiques des réactions d'oxydoréduction. Les variations de l'énergie de Gibbs et, par conséquent, celles de la constante d'équilibre d'une réaction sont les plus importantes.

Le potentiel de l'électrode à hydrogène est lié par des relations simples à l'activité des ions hydrogène (XIII, 20) et au pH du milieu (XIII, 22), ce qui permet de déterminer a_{H^+} et pH à partir de la mesure des f.é.m. des piles correspondantes comprenant une électrode à hydrogène. Au lieu de cette dernière, on utilise souvent dans les mêmes buts une électrode à quinhydrone (§ 178) ou certaines autres électrodes que nous n'étudierons pas dans cet ouvrage, comme les électrodes de verre et d'antimoine.

Les déterminations potentiométriques du pH se sont largement répandues grâce à leur haute précision et à leur aptitude à être adaptées aux systèmes complexes pour lesquels les méthodes calorimétriques et autres ne donnent pas de résultats satisfaisants à cause de l'opacité ou de la coloration du milieu, d'une concentration trop faible, etc.

En plus de l'activité a_{H^+} et du pH, la méthode potentiométrique permet de déterminer les concentrations totales en acides ou en bases (*titrage potentiométrique*). Cette méthode est fondée sur les mesures du potentiel d'une électrode (plongée dans la solution à titrer), effectuées au fur et à mesure du titrage ; une brusque variation du potentiel se produit au point équivalent. Le déroulement du processus dépend dans une grande mesure des forces de l'acide et de la base qui sont en jeu.

Le point équivalent est très prononcé lorsqu'on titre un acide fort par une base forte, surtout si ces derniers sont en solutions concentrées. On peut représenter graphiquement les résultats de

ces mesures en portant en abscisses l'excès d'acide ou de base en % de la concentration initiale, et en ordonnées pH ou E. (Comme pH et E sont proportionnels, les courbes obtenues seront semblables.) La fig. 143 représente les résultats du titrage des solutions d'un acide fort par les solutions d'une base forte. La courbe *1* est relative à des solutions 0,1 N et la courbe *2* à des solutions 10^{-4} N. Ainsi qu'il apparaît sur la fig. 143, le point équivalent qui correspond

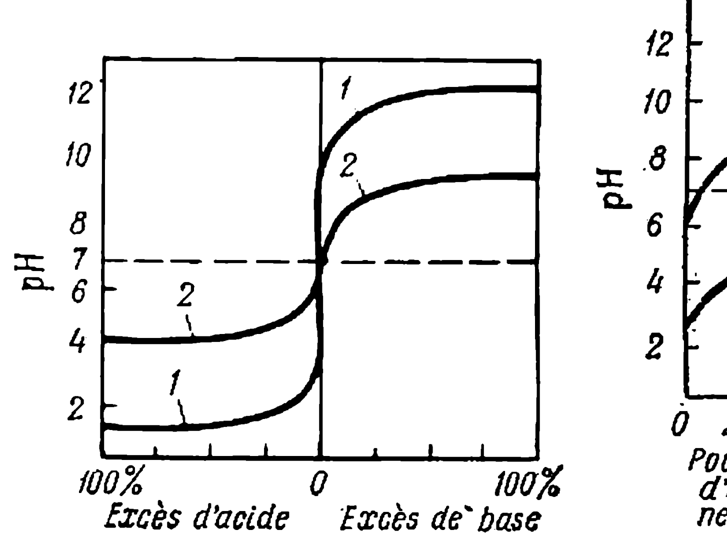


Fig. 143. Titrage potentiométrique d'un acide fort par une base forte: *1* — pour des solutions 0,1 N ; *2* — pour des solutions 10^{-4}N

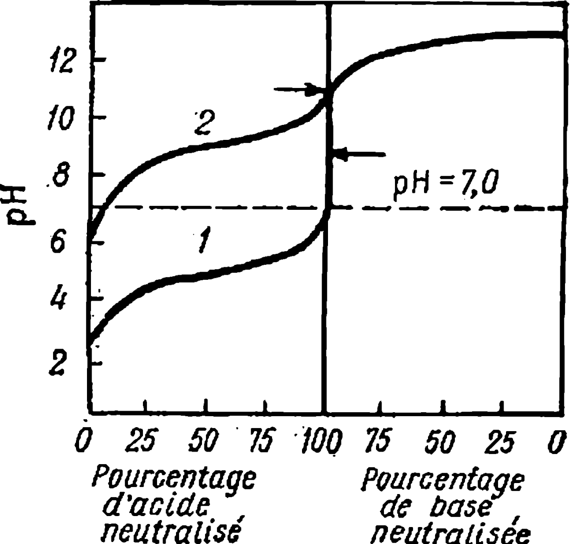


Fig. 144. Titrage potentiométrique avec une base forte (*1*) d'un acide fort; (*2*) d'un acide faible

au milieu neutre est bien marqué. Avec des solutions plus diluées (courbe *2*), le point équivalent est moins net que dans le cas des solutions concentrées.

Lors du titrage d'un acide faible par une base forte (fig. 144), le point équivalent ne correspond plus à un milieu neutre; il est d'autant plus déporté dans le sens des pH élevés que l'acide est faible. Le titrage potentiométrique permet, dans ce cas aussi, de déterminer assez aisément la position du point équivalent. Le titrage d'un acide faible avec une base faible (non représenté) se traduit par une courbe de pente beaucoup plus faible, ce qui rend le point équivalent difficile à déterminer.

§ 181. Les processus chimiques de l'électrolyse. *L'électrolyse est le processus au cours duquel des réactions chimiques se produisent sous l'effet du courant électrique.* Les transformations chimiques qui peuvent avoir lieu pendant l'électrolyse sont très diverses suivant la nature de l'électrolyte et du solvant, le matériau des électrodes et la présence d'autres substances en solution. Le schéma suivant du phénomène est le plus général.

En atteignant l'électrode correspondante (la cathode pour les cations et l'anode pour les anions), les ions de l'électrolyte perdent leur charge, en partie ou complètement, en se transformant le plus souvent en atomes neutres ou en groupes d'atomes qui se déposent sur l'électrode ou (s'ils sont instables à l'état libre) qui donnent lieu à une *réaction secondaire* entre eux ou avec les molécules du solvant, les autres substances dissoutes ou encore avec le matériau de l'électrode. Les réactions secondaires sont d'une grande variété. Il convient de remarquer que dans sa première phase, tout comme dans sa totalité, ce processus constitue toujours une réaction *d'oxydo-réduction*. L'anode (électrode positive) comprend un plus petit nombre d'électrons que le matériau dont elle est constituée à l'état neutre. Ainsi, elle capte intensément les électrons, ce qui signifie que *l'anode est toujours un oxydant*. La cathode (électrode négative) a un excès d'électrons par rapport à son matériau à l'état neutre. Par suite, elle perd facilement des électrons, c'est-à-dire que la *cathode est toujours un réducteur*. Ces deux processus, *l'oxydation anodique* et la *réduction cathodique*, sont à l'origine du phénomène d'électrolyse.

La charge électrique qui est conférée au métal de l'extérieur se répercute fortement sur les interactions de celui-ci avec la solution environnante. Ainsi, l'acquisition d'une charge positive provoque un déplacement des électrons de la surface vers l'intérieur du métal, ce qui favorise l'interaction directe des molécules d'eau et des ions positifs du réseau cristallin du métal. Cette interaction provoque à son tour un passage des ions du métal en solution, c'est-à-dire une dissolution du métal. Evidemment, lorsqu'un métal acquiert une charge négative, sa dissolution est au contraire entravée et des ions du métal dissous se déposent sur le métal.

Avant de passer en revue différents exemples, arrêtons-nous aux solutions aqueuses. Pour simplifier, limitons-nous d'abord aux cas où les électrodes sont constituées de métaux inertes (de platine par exemple) qui ne subissent aucune altération chimique dans le processus. Considérons une solution de HCl soumise à l'électrolyse. Les ions Cl^- se déplacent vers l'anode et les ions H^+ vers la cathode. En perdant leurs électrons supplémentaires sur l'anode, les ions Cl^- deviennent des atomes neutres suivant la réaction $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$. Les ions H^+ prennent sur la cathode les électrons qui leur manquent en se transformant en atomes neutres suivant la réaction $H^+ + e^- \rightarrow H$. Ces phénomènes constituent la première phase du processus. Les atomes neutres de H et Cl ainsi formés sont instables à l'état libre, ils se combinent en molécules diatomiques suivant les réactions $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ et $H + H \rightarrow H_2$. En définitive, le chlore gazeux se dégage à l'anode et l'hydrogène à la cathode.

Examinons, comme deuxième exemple, l'électrolyse d'une solution aqueuse de $CuCl_2$. L'anode est le siège des mêmes phénomènes que dans le cas précédent. La transformation des ions Cu^{2+} en atomes neutres de Cu et le dépôt de cuivre métallique ont lieu sur la cathode. Il en résulte un dégagement de chlore à l'anode et de cuivre à la cathode.

Quand on modifie les conditions du processus, en remplaçant l'anode inerte par une anode de cuivre, on aboutit à des résultats différents: au lieu d'un dégagement de chlore, il se produit une dissolution de l'anode elle-même, car le potentiel de la réaction $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ est inférieur à celui de la réaction $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$. Par conséquent, le cuivre de l'anode se dégagera dans la solution et se déposera sur la cathode. La quantité totale de l'électrolyte en solution n'aura donc pas varié.

§ 182. Lois quantitatives de l'électrolyse. Il existe des relations rigoureuses entre la quantité d'électricité qui a traversé la solution et la quantité de substance dégagée lors d'une électrolyse. Ces relations ont été établies par Faraday, vers 1830. D'après la *première loi de Faraday*, *dans tout processus d'électrodes la quantité de substance transformée est proportionnelle à l'intensité du courant et à la durée de son passage*, *c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui l'a traversée.*

Cette loi découle tout naturellement des représentations actuelles du phénomène d'électrolyse. En effet si chaque ion d'une espèce donnée reçoit ou perd dans ce processus un nombre déterminé d'électrons, le nombre total de ces derniers et donc la quantité totale d'électricité sont proportionnels au nombre des ions qui ont réagi, c'est-à-dire à la quantité de substance réagissante.

La *seconde loi de Faraday* caractérise l'influence de la nature des ions. Elle établit que le *passage d'une même quantité d'électricité à travers des solutions de divers électrolytes libère chaque substance en quantité proportionnelle à son équivalent chimique*; *en outre*, *la quantité d'électricité nécessaire pour libérer un équivalent-gramme d'un corps quelconque est égale à* $F = 96\,487{,}0$, *soit approximativement 96 500 coulombs.* Cette quantité d'électricité, qui est l'une des constantes fondamentales de la physique, s'appelle *nombre de Faraday*. Exprimée en ampèreheures et non en coulombs (c'est-à-dire en ampèresecondes), cette constante est égale à 26, 8019 Ah (ampèreheures). Par conséquent, pour dégager un équivalent-gramme d'une substance, il faut faire passer un courant de 1 A pendant 26,8 heures, un courant de 2 A pendant 13,4 heures, etc. Cette loi permet de calculer les grandeurs les plus importantes dans l'application pratique de l'électrolyse.

Faraday a découvert ces lois en étudiant l'électrolyse et on les formule, en général, au cours de l'examen de ce phénomène. Cepen-

dant, il est clair qu'elles s'appliquent aussi bien aux processus se produisant aux électrodes des éléments galvaniques qui débitent un courant.

En général, une électrolyse exige une dépense de courant supérieure à la valeur prévue par cette loi de Faraday par suite de l'apparition d'effets secondaires. Le rapport de la quantité de substance obtenue à celle prédite définit le *rendement en courant*, habituellement exprimé en %.

Exemple. Supposons qu'il s'agisse de recouvrir les deux faces d'une lame métallique de dimensions 10×10 cm^2, d'une couche de nickel de 0,05 mm d'épaisseur. Le nickel en solution se trouve à l'état d'ions à deux charges. Soit à déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur désirée de la couche, sachant que l'intensité du courant est de 2 A et que la densité relative du nickel est de 8,9 g/cm^3. On admet que le processus s'accomplit dans des conditions qui assurent une répartition régulière du nickel sur toute la surface de la lame. Le rendement en courant est de 96,0 %.

Solution. La surface totale de la lame est de 200 cm^2. Le volume de nickel à déposer représente donc $200 \cdot 0{,}005 = 1{,}0$ cm^3 et son poids est 8,9 g. Cette quantité de nickel (masse atomique 58,69) correspond à 0,303 équivalent-gramme. Par conséquent, son dégagement exige théoriquement $0{,}303 \cdot 26{,}8 = 8{,}12$ Ah et si on tient compte du rendement, $8{,}12/0{,}96 = 8{,}46$ Ah. Un courant de 2 A doit donc passer pendant 4,23 heures, c'est-à-dire 4 heures 14 minutes.

En plus de l'intérêt pratique qu'elle présente, cette loi a une grande importance théorique parce qu'elle confirme l'hypothèse de la nature atomique de l'électricité.

Comme un atome-gramme d'un élément quelconque contient $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomes, tout ion à une charge a une charge égale à $\frac{96\,487{,}0}{6{,}02 \cdot 10^{23}}$ coulomb, tout ion à deux charges a une charge double, tout ion à trois charges a une charge triple, etc. Les valeurs intermédiaires sont inexistantes puisque l'électricité ne peut se transmettre que par certaines portions entières et que la charge transportée par un ion à une charge constitue une quantité d'électricité minimale. Cette quantité e^- (charge d'un électron) a été déterminée par les mesures très précises; sa valeur est $4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., c'est-à-dire $1{,}60210 \cdot 10^{-19}$ coulomb. Les considérations précédentes montrent que les trois constantes F, N_0 et e^- sont liées par la relation simple

$$\boxed{F = N_0 e^-} \qquad \text{(XIII, 35)}$$

c'est-à-dire que le nombre de Faraday représente la charge d'une « mole » d'électrons (ou d'ions à une charge). Il résulte de (XIII, 35) que la donnée de F et de e^- permet de calculer:

$$N_0 = \frac{96\,487{,}0}{1{,}60210 \cdot 10^{-19}} = 6{,}02252 \cdot 10^{23}$$

Il faut remarquer que la dépense de *courant* ne détermine pas la dépense d'*énergie*, car cette dernière dépend non seulement de la quantité d'électricité mais encore de la *tension* appliquée (l'énergie électrique est mesurée généralement en kilowattheures, le courant électrique, en ampèreheures). La tension nécessaire pour obtenir un courant d'une certaine intensité est fonction de la résistance, c'est-à-dire de la distance entre les électrodes, de la concentration de la solution, de la température et des autres facteurs déterminés par la construction du dispositif et les conditions du processus.

§ 183. Applications pratiques de l'électrolyse. Les applications industrielles de l'électrolyse sont très nombreuses.

Le chlore et la soude caustique sont obtenus par l'électrolyse d'une solution aqueuse de sel de cuisine. La quasi-totalité de la soude caustique fabriquée de nos jours dans l'industrie est préparée de cette façon.

L'hydrogène (nécessaire en grande quantité dans la synthèse de l'ammoniac) provient souvent de la dissociation électrolytique de l'eau. Comme la conductibilité de l'eau est très faible, et pour réduire la quantité d'énergie dépensée, on soumet à l'électrolyse non pas de l'eau pure, mais une solution d'un électrolyte dont les ions, différents de H^+ et de OH^-, se déchargent beaucoup plus difficilement que ces derniers. Ainsi, cet électrolyte se conserve presque totalement, tandis que l'eau se décompose en hydrogène et en oxygène. La soude caustique et l'acide sulfurique constituent des exemples de tels électrolytes.

Le dégagement électrolytique des métaux à partir de leurs composés est à la base des procédés électrométallurgiques. Les métaux assez facilement réductibles sont dégagés, en général, non par électrolyse, mais à l'aide de ce réducteur le moins coûteux à l'heure actuelle qu'est le charbon sous forme de coke (rappelons les hauts fourneaux). Le charbon est inapplicable lorsqu'on a affaire à des métaux difficiles à réduire; force est de recourir dans ce cas à la *réduction cathodique*, c'est-à-dire au dégagement par électrolyse. Ces métaux peuvent être oxydés par l'eau, aussi leurs combinaisons doivent être soumises à l'électrolyse non pas en solution aqueuse mais à l'état de fusion ou dissoutes dans d'autres solvants. Ainsi, le magnésium métallique est obtenu par électrolyse du $MgCl_2$ fondu, le sodium métallique par électrolyse de la soude caustique fondue, l'aluminium métallique par électrolyse d'une solution d'oxyde d'aluminium dans de la cryolithe fondue ($3NaF \cdot AlF_3$). Tous ces processus se déroulent à haute température (à 1000 °C dans le cas de l'aluminium). Ils exigent beaucoup d'énergie, car ces métaux ont des masses atomiques peu élevées (l'aluminium étant en plus trivalent, 1 équivalent-gramme ne représente que 7 g; il faut dépenser près de $4 \cdot 10^6$ Ah pour obtenir une tonne de métal).

Une autre application de l'électrolyse en métallurgie est le raffinage des métaux (afin de les obtenir à l'état pur). Ce procédé est utilisé à grande échelle pour raffiner le cuivre. L'électrolyte est composé de $CuSO_4$ et de H_2SO_4. Des feuilles de cuivre brut servent d'anode. Le processus consiste à dissoudre cette anode, le cuivre se dégageant à la cathode; l'électrolyte se régénère et reste en solution. Les diverses impuretés que contient le cuivre brut passent en solution et se déposent sous formes de boues. Le cuivre obtenu à la cathode est pur à 99,9 %; il est appelé *cuivre raffiné*, ou *cuivre électrolytique*.

La galvanoplastie, c'est-à-dire le procédé consistant à recouvrir la surface des objets d'une couche de métal, est la première industrie électrochimique et même électrométallurgique. On doit à B. Jacobi la découverte de la galvanoplastie (1836). Par la suite, ce procédé ne fit que se répandre: le nickelage, le chromage, l'étamage, le cadmiage, l'argentage, le cuivrage, etc., s'appliquent dans différents buts. Le chromage sert à augmenter la résistance à la corrosion

des métaux ferreux, à renforcer la dureté de la couche superficielle et la résistance à l'usure. Le nickelage permet d'améliorer l'aspect extérieur des objets, etc. Tous ces procédés sont réalisés par des méthodes semblables à celles appliquées dans le raffinage du cuivre. L'objet à recouvrir tient lieu de cathode et le métal d'anode. La qualité du recouvrement dépend de la composition du bain électrolytique, de la densité de courant *, etc.

§ 184*. La polarisation. Lors d'une électrolyse, une différence de potentiel se manifeste toujours entre les électrodes; elle s'inverse avec le sens de celle qui est appliquée de l'extérieur. Ce phénomène s'appelle la *polarisation*. On distingue la *polarisation chimique* et la *polarisation de concentration*.

La polarisation *chimique* résulte de ce que le dégagement des produits de l'électrolyse provoque la formation d'une pile. L'électrolyse d'une solution aqueuse de $CuSO_4$, par exemple, à l'aide d'électrodes de platine, aboutit à un dépôt de cuivre à la cathode et d'oxygène à l'anode et la cuve électrolytique initiale se trouve transformée en une pile $Cu|CuSO_4|(O_2)Pt$ dont la f.é.m. s'oppose à l'électrolyse en provoquant une polarisation des électrodes. De même, l'hydrogène dégagé à la cathode et l'oxygène dégagé à l'anode, lors de l'électrolyse d'une solution de H_2SO_4, forment la pile: $Pt(H_2)|H_2SO_4|(O_2)Pt$ qui entraîne une polarisation et s'oppose à l'électrolyse.

La polarisation de *concentration* apparaît à la suite des différences de concentration qui s'accentuent dans les compartiments cathodique et anodique à mesure que l'électrolyse se prolonge. Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution de $AgNO_3$, en utilisant des électrodes d'argent, la concentration de l'électrolyte décroît au voisinage de la cathode et augmente au voisinage de l'anode. Une pile de concentration se trouve ainsi formée (cf. § 177) dont la f.é.m. s'inverse avec le sens de la différence de potentiel appliquée de l'extérieur.

Ces deux sortes de polarisation peuvent être atténuées de diverses façons; on effectue alors une *dépolarisation*. Dans le cas de la polarisation de concentration, celle-ci est assez aisément réalisée par un brassage énergique de la solution. Cependant, il est impossible de l'éliminer complètement, par suite de la formation d'une couche de diffusion sur les électrodes. La polarisation chimique peut être réduite par l'addition de substances réagissant activement avec celles qui la provoquent. Ainsi, pour réduire la polarisation due à un dégagement d'hydrogène à la cathode, on emploie les divers oxydants. Les réducteurs correspondants sont utilisés comme dépolarisants de l'anode à laquelle se dépose l'oxygène.

---

* La *densité de courant* est l'intensité du courant par unité de surface de l'électrode. Elle est exprimée en ampères par dm^2.

En utilisant divers dépolarisants, il est possible de pousser la réduction ou l'oxydation électrolytiques d'un produit initial jusqu'au degré désiré. Cette possibilité est exploitée par exemple lors du déroulement électrochimique de certaines réactions de synthèse organique. Les dépolarisants sont aussi employés dans les différents éléments galvaniques.

Les courbes qui expriment la densité de courant en fonction de la tension appliquée s'appellent *courbes de polarisation*, car elles permettent de juger de la variation de la polarisation d'une électrode avec la tension.

La détermination des courbes de polarisation est à la base d'une méthode particulière d'analyse électrométrique, appelée *polarographie. Les méthodes d'analyse polarographique utilisent les processus de polarisation qui ont lieu sur une cathode en mercure* (*ou d'une autre sorte*), *dont la surface est continuellement renouvelée.* Elles sont dues au savant tchèque Heyrovsky (1923).

Lors de la détermination des courbes de polarisation (*polarogrammes*), la cathode est constituée par un jet de mercure s'écoulant goutte à goutte d'un orifice, l'anode étant une électrode de grande surface, généralement elle aussi en mercure. On applique un courant d'intensité très faible, de l'ordre de 10^{-6} A. L'anode n'est presque pas polarisée, par suite de sa très grande surface et de la faible densité de courant qui en résulte. Aussi la tension appliquée est-elle seulement dépensée à polariser la cathode et à vaincre la résistance de la solution. En mesurant l'intensité du courant à différentes tensions, on détermine la polarisation de la cathode. Les ions des diverses espèces ont des potentiels de réduction cathodique divers. A l'aide de milieux acides, neutres ou alcalins, on arrive à embrasser toutes les espèces importantes d'ions, effectuant l'analyse qualitative d'une solution et, dans certaines conditions, l'analyse quantitative. La méthode polarographique est très sensible; elle permet souvent de déceler et de doser approximativement des composants très peu concentrés. La polarographie est également appliquée dans les différents processus où intervient la réduction cathodique.

§ 185*. Potentiel de décomposition et surtension. En principe, l'électrolyse est inverse des processus qui accompagnent le fonctionnement des éléments galvaniques correspondants et, lors de leur déroulement réversible, leurs caractéristiques thermodynamiques devraient coïncider. En pratique, toutefois, l'électrolyse est accompagnée de phénomènes secondaires qui la rendent, en général, non complètement réversible.

Dans une électrolyse, l'intensité du courant (et donc la quantité de substance dégagée par unité de temps) dépend de la différence de potentiel appliquée aux électrodes. En accroissant cette différence,

nous augmentons l'intensité et réciproquement. Cependant, pour qu'un processus d'électrolyse ait lieu en pratique, il est nécessaire que la différence de potentiel appliquée ne soit pas inférieure à une certaine valeur caractéristique du processus considéré. *Cette différence de potentiel minimale, nécessaire pour qu'un processus d'électrolyse se déroule, s'appelle potentiel de décomposition* (*ou tension de décomposition*).

Il est clair que le potentiel de décomposition ne peut pas être inférieur à la f.é.m. de l'élément galvanique correspondant à la réaction inverse *. En l'absence de toute réaction secondaire, il est effectivement égal à la f.é.m. de cet élément et le processus est réversible. Dans la majorité des cas, il lui est supérieur.

Tableau 48

Potentiel de décomposition $E_{déc}$ (V)
de quelques électrolytes dans les solutions 1 N

Electrolyte	$E_{déc}$	Electrolyte	$E_{déc}$	Electrolyte	$E_{déc}$
$ZnSO_4$	2,30	HNO_3	1,69	HCl	1,31
Na_2SO_4	2,21	NaOH	1,69	HBr	0,94
$NaNO_3$	2,15	H_2SO_4	1,67	$AgNO_3$	0,70
H_3PO_4	1,70	KOH	1,67	HI	0,52

Le *Tableau 48* rassemble le potentiel de décomposition de quelques électrolytes. Ces données montrent notamment que des électrolytes en solution qui se décomposent en donnant des produits identiques ont des potentiels de décomposition égaux. Ainsi, l'électrolyse des solutions aqueuses de H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, NaOH, KOH se solde par la décomposition de l'eau avec un dégagement d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode. Le potentiel de décomposition de tous ces électrolytes est voisin de 1,70 V. Il pourrait sembler qu'il doive correspondre à la f.é.m. de la pile $Pt(H_2)$ | acide | $(O_2)Pt$. Pourtant, la f.é.m. de cette pile est égale à 1,07 V, si bien que la valeur trouvée lui est supérieure de 0,63 V. Dans d'autres électrolyses aussi, une différence de potentiel supérieure à la f.é.m. de la pile inverse doit être appliquée. Ce phénomène est appelé *surtension électrolytique*.

* Si le contraire était vrai, il serait possible de réaliser un « moteur perpétuel » recevant de l'élément galvanique plus d'énergie qu'il n'en faut pour régénérer ses substances réagissantes, ce qui contredirait le premier principe de la thermodynamique.

Il existe des méthodes permettant de mesurer non seulement le potentiel de décomposition d'une pile considérée en entier mais aussi ses composantes pour chacune des électrodes. Ces composantes sont les *potentiels de dépôt* ou les *potentiels de dissolution*, suivant que l'électrode considérée est le siège d'un dégagement de substance ou d'une dissolution du matériau de l'électrode. Evidemment, le potentiel de dépôt (ou de dissolution) ne peut pas être inférieur au potentiel de cette électrode qui correspond à un processus d'équilibre dans la pile. Il lui est égal en l'absence de réactions secondaires, et le plus souvent, il est un peu supérieur. On appelle ce phénomène *surtension aux électrodes.*

Ainsi, le terme de *surtension* s'applique à un processus d'électrolyse en entier (*surtension électrolytique*) ou à tel ou tel processus aux électrodes (*surtension aux électrodes*). Il est utilisé non seulement pour désigner le phénomène mais aussi pour caractériser la grandeur de cette surtension. *La surtension électrolytique est égale à la différence entre la tension (différence de potentiel) appliquée aux électrodes et la f.é.m. de la pile correspondant à la réaction inverse.* Toutefois, à la différence des potentiels de décomposition et de dépôt, le terme de *surtension* s'applique à l'électrolyse quelle que soit la densité de courant. *Lorsque celle-ci est très petite, la surtension* η_0 *est égale à la différence entre le potentiel de décomposition* $E_{\text{déc}}$ *et la f.é.m. de la pile correspondante* E, c'est-à-dire:

$$\eta_0 = E_{\text{déc}} - E \qquad \text{(XIII, 36)}$$

Les surtensions aux électrodes sont les composantes correspondantes de la surtension électrolytique. *Lorsque la densité de courant est très petite, la surtension à une électrode* η_0 *est égale à la différence entre le potentiel de dépôt (ou de dissolution)* $E_{\text{dépôt}}$ (c'est-à-dire le potentiel de l'électrode polarisée) *et le potentiel d'équilibre de l'électrode considérée* $E_{\pm}$, c'est-à-dire E_{+} ou E_{-}:

$$\eta_0 = E_{\text{dépôt}} - E_{\pm} \qquad \text{(XIII, 37)}$$

Par suite, si la densité de courant est très faible, la surtension de l'hydrogène sur une cathode de plomb pour une solution d'électrolyte donnée est égale à la différence entre le potentiel de dépôt de l'hydrogène dans ces conditions et son potentiel d'électrode dans les mêmes conditions.

L'expérience montre que pour des solutions de concentration donnée, les potentiels de dépôt des métaux (Ag, Zn, etc.) sont le plus souvent égaux ou très peu différents de leurs potentiels d'électrode, du moins lorsque la densité de courant n'est pas trop élevée; la surtension est donc peu importante. Par exemple, le potentiel de dépôt de Cd à partir d'une solution normale de $CdSO_4$ est égal à 0,42 V, valeur qui coïncide complètement avec son potentiel d'élec-

trode dans cette solution. Cependant, certains métaux sont l'objet d'une surtension assez importante, quand la vitesse de dépôt est élevée. Ainsi, lorsque le fer se dégage d'une solution 1 N de son sulfate, elle atteint 0,24 V à la température ambiante (0,23 V s'il s'agit du nickel et 0,28 V pour le cobalt; ces valeurs tombent rapidement avec l'élévation de la température).

Les potentiels de dépôt des gaz peuvent dépasser notablement leurs potentiels d'électrode, même pour de faibles densités de courant; par ailleurs, la grandeur de la surtension dépend dans une grande mesure du matériau de l'électrode, de l'état de sa surface et d'un ensemble d'autres facteurs.

Le *Tableau 49* indique les surtensions pour l'hydrogène et pour l'oxygène, lors de leurs dégagements sur divers métaux.

Tableau 49

Valeurs approchées de la surtension η_0 (V) de l'hydrogène et de l'oxygène, correspondant au début du dégagement des bulles de gaz

Métal de l'électrode	η_0 de l'hydrogène	η_0 de l'oxygène	Métal de l'électrode	η_0 de l'hydrogène	η_0 de l'oxygène
Pt (platiné) . .	0	0,25	Cu . .	0,23	—
Pd	0	0,43	Cd	0,48	0,43
Au	0,02	0,53	Sn	0,53	—
Fe	0,08	0,25	Pb	0,64	0,31
Pt (poli)	0,09	0,45	Zn	0,70	—
Ag . .	0,15	0,41	Hg	0,78	—
Ni	0,21	0,06			

Les phénomènes de surtension présentent un intérêt non seulement théorique mais aussi pratique. La *surtension de l'hydrogène* est particulièrement importante. Rappelons que si l'électrolyse donne lieu au dégagement de métaux tels que Fe, Pb, Zn qui précèdent l'hydrogène dans la série électrochimique, c'est parce que la surtension est sensiblement inférieure pour eux que pour l'hydrogène sur ces métaux, surtout pour une forte densité de courant. Il en résulte que le potentiel de dépôt de l'hydrogène devient supérieur à ceux de ces métaux. Certaines substances sont obtenues à l'état plus actif, en utilisant un courant de plus forte densité pour une surtension élevée.

Dans d'autres cas, lorsqu'il s'agit d'isoler l'hydrogène par électrolyse, la surtension est au contraire un effet indésirable, car elle entraîne une dépense excessive d'énergie.

Exemple. Soit à déterminer (en kilowattheures par tonne de produit) la dépense supplémentaire d'énergie qui résulte d'une surtension $\eta = 0{,}25$ V, lors de l'isolement électrolytique de l'hydrogène.

Solution. Sachant qu'il faut dépenser 96 496 coulombs = 26,8 Ah pour dégager un équivalent-gramme d'hydrogène, déterminons la quantité supplémentaire d'énergie qui lui correspond: $26{,}8 \cdot 0{,}25 = 6{,}7$ Wh. Conformément au degré de précision des données initiales, nous prendrons l'équivalent-gramme égal à 1,01 g d'hydrogène. Par conséquent, pour une tonne d'hydrogène, la dépense supplémentaire d'énergie est:

$$\frac{6{,}7 \cdot 10^6}{1{,}01} = 6{,}6 \cdot 10^6 \text{ Wh, soit 6 600 kWh}$$

Le processus de dégagement de l'hydrogène à la cathode comprend plusieurs étapes qui sont:

1) la décharge des ions sur la cathode, qui les transforme en atomes neutres, c'est-à-dire la réaction

$$H^+ + e^- \longrightarrow H$$

ou la décharge des ions hydratés hydroxonium $H_3O^+_{aq}$ avec formation d'atomes d'hydrogène:

$$H_3O^+_{aq} + e^- \longrightarrow H + nH_2O$$

2) la formation de molécules H_2 à partir des atomes d'hydrogène:

$$H + H \longrightarrow H_2$$

3) la réunion des molécules d'hydrogène en bulles de gaz;

4) la compensation du déficit des ions hydrogène dans le compartiment cathodique par la venue d'un nombre identique de ces ions, provenant des couches intérieures de la solution.

La vitesse totale de ces processus complexes est principalement déterminée par la vitesse de l'étape la plus lente. Ainsi, dans le cas de l'hydrogène, il convient de prendre en considération surtout les deux premières étapes *. Suivant certaines théories la surtension est due, en majeure partie, à la décharge des ions. Cette hypothèse a été développée, en particulier, par A. Froumkine et ses collaborateurs dans sa théorie de la décharge ralentie. D'après d'autres théories, la surtension est liée à la formation des molécules H_2 à partir des atomes.

Les règles de la surtension, lors du dégagement des autres gaz, sont plus complexes.

Le dégagement et la dissolution des métaux sont encore imparfaitement connus. Il est à remarquer qu'une surtension relativement importante est nécessaire pour déposer le fer, le nickel et le cobalt.

* Toutefois, les difficultés d'apparition des germes d'une nouvelle phase (cf. § 143) peuvent, elles aussi, avoir leur importance, en particulier lors des dégagements gazeux. Ce phénomène n'est pas encore complètement étudié.

§ 186*. La corrosion électrochimique des métaux. On appelle *corrosion la destruction d'un matériau par suite de son interaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant.* Quoique cette interaction ne fasse intervenir, au début, que la *surface* du matériau, elle peut atteindre, à la longue, ses couches profondes, en particulier si certains constituants de la structure d'un alliage métallique se prêtent à une corrosion intensive dans les conditions considérées. Ceci a lieu par exemple dans la *corrosion intercristalline*, lorsque les fines couches intermédiaires entre les cristaux constituant un alliage donné sont détruites en premier lieu.

Le terme de corrosion s'applique à tous les matériaux. Nous nous limiterons à l'examen de la corrosion des métaux et encore à sa variante la plus importante qu'est la *corrosion électrochimique*, fondée sur des interactions de caractère électrochimique.

Pour la majorité des métaux (excepté les moins actifs, comme Au, Pt, etc.), l'état de métal libre est moins stable dans les conditions atmosphériques que l'état d'ions en combinaison. Par suite, la plupart des métaux s'oxydent spontanément dans ces conditions, ce qui entraîne la destruction de la surface du métal. Toutefois, la possibilité thermodynamique de ce processus ne provoque pas de destruction rapide des métaux usuels, car son déroulement est fortement freiné par différents facteurs.

La corrosion électrochimique (De La Rive, 1930) s'effectue grâce à l'interaction électrochimique des diverses parties d'un métal ou d'un objet métallique donné; cette interaction se produit surtout à la suite de l'apparition et du fonctionnement d'éléments galvaniques. Cette forme de corrosion s'observe lors du contact d'un métal soit avec l'eau, une solution d'électrolyte ou un autre milieu liquide (*corrosion par liquide*), soit avec l'air humide ou un autre gaz humide (*corrosion atmosphérique*), c'est-à-dire dans des conditions où il se forme à la surface du métal une pellicule d'humidité, même très fine.

Cependant l'interaction d'un métal absolument pur (à l'exception des plus actifs) et de l'eau ne fait qu'apparaître une différence de potentiel à leur limite; cette interaction ne se transforme pas en processus, car la différence de potentiel apparue s'y oppose (§ 171). Lorsque deux métaux sont en contact (ou reliés par un fil conducteur), ils forment un couple électrolytique qui devient le siège d'un *processus* spontané consistant en la dissolution du métal dont le potentiel d'électrode est le plus négatif. Ceci se produit quand des morceaux de deux métaux différents sont en contact, par exemple quand deux pièces d'un objet sont constituées de matériaux divers. Or, chose très importante, on observe ce même processus lorsque des cristaux microscopiques de deux métaux différents sont en contact, comme c'est le cas en général des alliages (§ 131 et suivants).

Une multitude d'*éléments galvaniques microscopiques* et *ultramicroscopiques* apparaît dans ce cas à la surface du métal. Leur activité consiste à dissoudre l'un des composants de l'alliage, provoquant ainsi la destruction progressive de ses couches superficielles. Les potentiels d'électrode dépendent de la nature du métal mais aussi, dans une mesure moindre, de sa modification cristalline, des divers défauts du réseau cristallin et des tensions de la structure interne du cristal. Aussi toute hétérogénéité du métal, y compris celles qui sont dues à des méthodes d'usinage telles que la forgeage, le laminage, le tréfilage, etc., peut-elle influer dans une mesure plus ou moins grande et d'une certaine façon sur les processus de corrosion. Toutes ces causes sont à l'origine des chaînes chimiques.

Des chaînes de concentration de diverses espèces apparaissent elles aussi à la suite de l'hétérogénéité de la phase liquide ou du film liquide en contact avec le métal (différence de composition ou de concentration des substances dissoutes et différence de température).

De nos jours, enfin, on utilise des alliages à plusieurs composants qui peuvent former, par ailleurs, diverses combinaisons et phases mixtes. Il se forme donc à la surface du métal des couples électrolytiques de plusieurs espèces. Examinons les systèmes à deux électrodes, et cela surtout dans le cas de la corrosion des métaux ferreux dans les conditions atmosphériques.

Lors du fonctionnement d'un élément galvanique corrosif, les ions métalliques qui passent en solution sont, en pratique, seulement ceux du composant le plus actif du couple considéré, ce composant se chargeant négativement, comme le zinc dans le couple Zn-Cu. La théorie de la corrosion des métaux appelle ces régions de la surface *régions anodiques*. Le processus anodique consiste en une dissolution (oxydation) du métal:

$$M + nH_2O \longrightarrow M^{+} \cdot nH_2O + e^{-}$$

Cependant, l'élévation de la concentration des électrons dans un métal, c'est-à-dire l'accroissement de la charge négative de sa surface, s'oppose au prolongement du processus anodique si ces électrons ne sont pas simultanément capturés. Ceci est, le plus souvent, réalisé sur d'autres parties de la surface dites *cathodiques* (par exemple sur le cuivre dans le couple Zn-Cu). Le processus cathodique consiste à capter les électrons d'une façon ou d'une autre. Il en résulte un passage des électrons à l'intérieur du métal des régions anodiques aux régions cathodiques, ce qui assure la continuité du processus anodique. La corrosion ne peut se poursuivre que si les processus anodique et cathodique se déroulent simultanément. Si l'un d'eux est ralenti, la vitesse du processus de corrosion en entier sera diminuée en conséquence.

29—68

Ces deux processus provoquent en général la *polarisation* de l'électrode correspondante. Les différents types de polarisation (chimique, de concentration, etc., § 184*) n'ont pas la même influence sur le processus dans les divers systèmes corrosifs et les diverses conditions (composition du milieu ambiant, température, etc.). Généralement, le processus est surtout freiné par la polarisation de la cathode. Aussi les processus de corrosion sont-ils intensifiés par tous les facteurs qui s'opposent à la polarisation cathodique et qui entraînent une *dépolarisation* plus ou moins marquée de la cathode.

On sait que la capture d'un électron sur la cathode est toujours effectuée par un *oxydant.* Lors des processus ordinaires de la corrosion atmosphérique, tout particulièrement dans le cas des métaux ferreux (acier, fer), les électrons sont liés par l'oxygène (*dépolarisation par l'oxygène*). L'oxygène de l'air qui se dissout dans le milieu aqueux en contact avec le métal et, en particulier, dans la pellicule d'humidité, lie les électrons suivant la réaction

$$O_2 + 4e^- + H_2O \longrightarrow 4OH^-$$

En réalité, le processus est plus compliqué ; il comprend plusieurs étapes qui s'effectuent avec des vitesses inégales.

Comme il est de règle dans la cinétique des processus complexes comprenant plusieurs étapes successives, la vitesse totale du processus est conditionnée par l'étape la moins rapide. Suivant les conditions, la dépolarisation cathodique en entier peut être déterminée par les différentes étapes. Ainsi, en l'absence de tout brassage de la phase liquide, l'étape la plus lente est souvent la diffusion de l'oxygène dissous de la surface du liquide à la surface de l'électrode ; c'est elle qui détermine la vitesse du phénomène en entier.

Dans de nombreux processus de corrosion, la dépolarisation cathodique s'effectue grâce à la décharge des ions hydrogène (*dépolarisation par l'hydrogène*) :

$$H^+ + e^- \longrightarrow H \text{ et } H + H \longrightarrow H_2$$

Ce processus comprend également plusieurs étapes. La plus lente, c'est-à-dire celle dont la vitesse détermine la vitesse globale de la polarisation par l'hydrogène, est, dans les conditions ordinaires, l'étape de la décharge des ions H^+ sur la cathode (§ 187*). Par ailleurs, la décharge des autres cations (totale ou partielle) ou l'augmentation de la charge négative des anions peuvent favoriser la dépolarisation cathodique. C'est ainsi qu'agissent les ions susceptibles d'être oxydants, comme $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; par suite, une élévation de la concentration des ions Fe^{3+} en solution stimule la corrosion.

La dépolarisation de la cathode peut être effectuée simultanément par plusieurs processus parallèles.

Le déroulement d'une corrosion dépend toujours de la concentration des ions hydrogène. L'élévation de la concentration des ions H^+ favorise leur décharge sur la cathode, si bien que la dépolarisation cathodique ainsi que la dissolution du métal de l'anode s'en trouvent facilitées. Cela intensifie par exemple la corrosion des métaux ferreux. Si l'élévation de la concentration de H^+ est importante, le processus peut se transformer en la dissolution habituelle

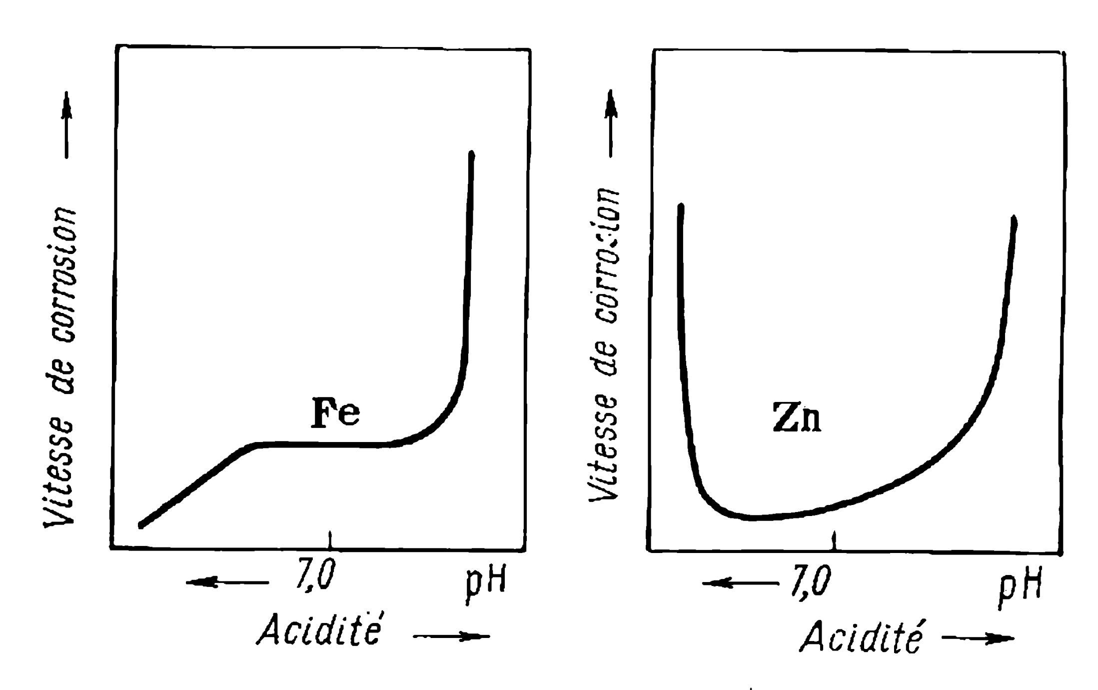


Fig. 145. Influence du pH sur la corrosion des métaux

du métal dans un acide. La fig. 145 représente les courbes caractéristiques de la vitesse de corrosion des métaux en fonction du pH pour des métaux se dissolvant soit seulement dans les acides (Fe), soit dans les acides et les alcalis (Zn).

La surtension élevée, propre à l'hydrogène, affaiblit son dégagement et diminue la corrosion. Les dépolarisants du processus cathodique intensifient, au contraire, la corrosion en favorisant le dégagement de l'hydrogène. Comme nous l'avons vu, tous les oxydants ont cette propriété.

A côté de la forme de corrosion des métaux que nous venons de décrire et qui est conditionnée par la formation d'éléments microscopiques, la corrosion électrochimique peut se poursuivre sans apparition de couples électrolytiques, tout particulièrement à la surface des métaux plus homogènes. Ce n'est que tout récemment que l'importance de cette forme d'interaction a été explicitée.

Les tensions mécaniques qui apparaissent dans les pièces métalliques facilitent toujours leur corrosion en élevant l'activité du métal. Leur influence s'intensifie lorsque l'attaque du milieu ambiant

et la tension mécanique intéressent les mêmes régions de la surface, ainsi que lors de tensions alternatives et pulsatoires.

Pour diminuer la vitesse de corrosion, il faut tout d'abord favoriser les facteurs qui freinent l'étape la plus *lente* du processus (s'il n'est pas possible de ralentir encore plus une autre étape).

En pratique, le déroulement des processus de corrosion (électrochimique ou autre) dépend également beaucoup de la formation de pellicules d'oxyde (ou d'autres films) à la surface du métal. Leur grande importance dans la protection des métaux a été clairement établie pour la première fois par V. Kistiakovsky. L'aluminium, par exemple, s'oxyde plus facilement que le fer et son potentiel d'électrode positif est plus élevé. Cependant, il se révèle plus stable que le fer dans les conditions atmosphériques, car il se recouvre, en s'oxydant au contact de l'oxygène de l'air, d'une pellicule compacte d'oxyde. Cette pellicule, qui isole la surface du métal du contact de l'oxygène, interrompt l'interaction. Dans ces cas, l'épaisseur de la pellicule atteint de 50 à 100 Å et même plus ; l'aspect extérieur du métal s'en trouve modifié, l'éclat métallique disparaît. Toutefois, des films plus fins atteignent très souvent le même but sans pour cela altérer sensiblement l'aspect du métal. Ainsi, la formation de FeO à la surface du fer entraîne une augmentation de sa résistance à la corrosion.

Le mécanisme de cette protection est encore imparfaitement connu. Ces pellicules peuvent protéger de l'attaque de l'eau, car les oxydes eux-mêmes (Al_2O_3) ou les produits de leur hydratation $Mg(OH)_2$ sont insolubles dans l'eau. Le renforcement de la résistance à la corrosion par des acides est lié à des facteurs plus complexes et il exige encore beaucoup d'études.

Il est établi que la formation de ces pellicules joue un rôle fondamental dans la *passivation des métaux*. Le phénomène de passivation consiste en ce que certains métaux assez actifs perdent leur activité après un traitement par de l'acide nitrique concentré ou après une oxydation anodique dans des conditions appropriées.

§ 187*. Protection des métaux contre la corrosion. En raison des dégats importants que subissent les objets métalliques du fait de la corrosion, on a cherché depuis longtemps le moyen de la réduire. La méthode de protection la plus répandue consiste à recouvrir la surface des objets d'une *couche protectrice* qui isole plus ou moins le métal de l'action destructrice du milieu ambiant. On peut citer par exemple l'usage des peintures à l'huile, qui forment à la surface du métal une couche d'huile durcie contenant une matière colorante, celui des vernis nitrocellulosiques, largement employés pour peindre les carrosseries des automobiles, des autobus, etc. Lorsque le solvant est évaporé, il reste à la surface une pellicule de

nitrocellulose contenant un colorant et diverses charges. L'émaillage, la protection par le bitume et certaines matières plastiques à base de caoutchouc ou d'autres substances macromoléculaires utilisent le même principe. Toutes ces protections sont efficaces tant que la couche reste hermétique. La corrosion se produit aux endroits où elle est altérée, indépendamment de l'état des autres régions.

Ces processus sont notablement plus compliqués lorsqu'il s'agit de *recouvrements métalliques*. La protection de la surface des objets métalliques par d'autres métaux est une technique répandue. Elle prend des formes très diverses, tant par les buts poursuivis que par la nature des métaux et les procédés d'application. Nous n'examinerons pas ces derniers. Les métaux ferreux (acier, fer) peuvent être recouverts de zinc (zingage), d'étain (étamage), de chrome (chromage), etc. On distingue, suivant la nature de la protection, les *recouvrements anodiques* et les *recouvrements cathodiques*.

Pour les protections anodiques, on recourt à un métal ayant un potentiel d'électrode plus négatif que le métal protégé dans le milieu considéré, c'est-à-dire se situant au-dessus de lui dans la série électrochimique (exemple: le fer galvanisé). Les protections cathodiques mettent en jeu des relations inverses entre les propriétés des métaux (exemple: le fer étamé ou cuivré).

Tant que la couche qui recouvre le métal l'isole complètement de l'attaque du milieu extérieur, il n'y a pas de différence fondamentale entre ces deux espèces de protection. Pourtant, lorsqu'une fente apparaît dans la couche, deux situations absolument différentes se manifestent. Le recouvrement cathodique (par exemple étain sur fer) cesse dans ce cas de protéger le métal; bien plus, la pile galvanique qu'il constitue avec ce dernier, intensifie la corrosion. Le recouvrement anodique (par exemple zinc sur fer) sera attaqué et les produits de sa destruction protégeront le métal malgré l'altération de l'herméticité de la couche protectrice. Ainsi, il est bien connu que les seaux et les récipients en fer galvanisé ne rouillent pratiquement pas, malgré les égratignures et autres altérations de la couche de zinc. Aussi l'herméticité n'est pas impérative pour la protection anodique. La fig. 146 représente l'influence de ces deux protections sur le processus de corrosion.

Les pellicules qui se forment à la surface des métaux par suite de l'interaction chimique de ces derniers avec le milieu ambiant protègent bien contre la corrosion, on a donc élaboré des méthodes de formation ou de renforcement artificiels de ces pellicules. En plus des couches d'oxyde, on crée des pellicules de chromates, de phosphates, de sulfures, etc. L'oxydation (brunissage) de l'acier et du fer est réalisée en plongeant l'objet à traiter dans une solution alcaline très concentrée, additionnée d'oxydants (MnO_2, $NaNO_2$).

Depuis peu, on utilise aussi l'oxydation par électrolyse (oxydation anodique) généralement en milieu acide en présence d'un oxydant, à moins que l'on ne traite par l'oxydant ensuite. C'est ainsi que l'on parvient à renforcer la pellicule d'oxyde des objets en aluminium, destinés à servir dans des conditions difficiles.

Pour lutter contre la corrosion électrochimique des métaux, on applique aussi des méthodes électrochimiques spécifiques qui reposent sur la polarisation cathodique du métal à protéger. Ainsi, les

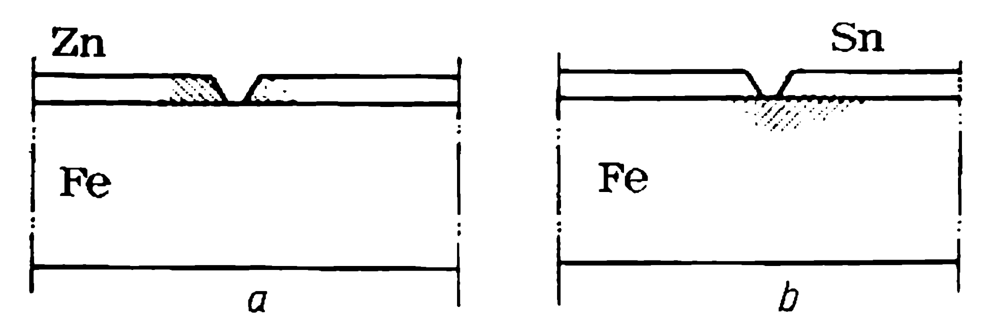


Fig. 146. Corrosion du fer lors de l'altération des recouvrements métalliques: *a* — fer galvanique (recouvrement anodique) ; *b* — fer étamé (recouvrement cathodique)

méthodes dites de *protection par protecteurs* consistent à adjoindre au métal à protéger un métal plus actif (*protecteur*) qui devient l'anode; par suite, les régions anodiques de la surface du métal protégé deviennent cathodiques (en partie ou en totalité) par rapport au protecteur. Un résultat analogue est atteint par d'autres méthodes (*protections cathodiques*), en réunissant le métal à protéger au pôle négatif d'une source de courant extérieure.

La protection s'effectue grâce à l'élévation de la concentration en ions de la couche superficielle du métal, ce qui entrave sa dissolution.

Pour conclure, il convient de s'arrêter à une méthode particulière de modification de la vitesse des processus de *corrosion par acides*, consistant à ajouter à ces derniers certains *inhibiteurs de corrosion*. On appelle ainsi les substances dont l'introduction (en quantités insignifiantes) dans le milieu corrodant ralentit considérablement la corrosion.

Une étude minutieuse de l'action des divers inhibiteurs de corrosion, poursuivie depuis de nombreuses années par S. Balézine et d'autres spécialistes, a permis d'éclaircir certaines questions importantes. Tout comme d'autres procédés de protection des métaux, les inhibiteurs de corrosion sont largement employés pour débarrasser chimiquement les métaux ferreux des battitures et de la rouille, et les chaudières à vapeur de leur tartre. Comme ces inhibiteurs de corrosion s'opposent à la dissolution du métal lui-même dans l'acide, sans pour cela ralentir la dissolution de la rouille ou

du tartre, leur action est dans ces cas très efficace. Ceci s'explique par le fait que les inhibiteurs, qui sont bien adsorbés par la surface du métal, ne le sont pas par celle de ses sels ou de ses oxydes.

Nous n'examinerons pas la question de l'influence de la composition chimique du métal lui-même sur la corrosion. Il est connu que divers additifs entrant dans la composition des aciers spéciaux (*alliés*) exercent une action différente, suivant les conditions, sur leur résistance à la corrosion. Ainsi, l'usage des aciers inoxydables au nickel-chrome et au chrome s'est-il beaucoup répandu. Certains additifs élèvent la stabilité thermodynamique de la phase anodique, d'autres sa passivité, d'autres encore ont une influence favorable sur les régions cathodiques de la surface. Il existe des additifs qui permettent un meilleur recouvrement de la surface du métal par la couche protectrice formée par les produits de corrosion.

CHAPITRE XIV

LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES. LES PROCESSUS PHOTOCHIMIQUES

§ 188. Introduction. On appelle *cinétique des réactions chimiques l'étude de la vitesse de leur déroulement en fonction des différents facteurs* (concentration des substances réagissantes, température, influence des catalyseurs, etc.). Ces études présentent un intérêt théorique et pratique considérable. Les vitesses des réactions peuvent être diverses. Les réactions de décomposition des explosifs, par exemple, durent quelques dix-millièmes de seconde; d'autres réactions demandent des minutes, des heures, des jours, ou même, comme certains processus qui s'accomplissent dans l'écorce terrestre, des dizaines, des centaines et des milliers d'années. Il y a non seulement une grande différence entre les vitesses des différentes réactions, mais la vitesse d'une réaction donnée varie beaucoup selon les conditions du milieu.

La vitesse d'une réaction a une importance pratique considérable. Ainsi, c'est elle qui détermine, dans un processus industriel, la production et, par conséquent, le rendement. La rapidité du durcissement du ciment définit les délais de mise en exploitation d'un édifice, etc. Aussi il est très important de connaître la vitesse à laquelle s'effectue une réaction dans certaines conditions et comment il faut modifier ces conditions pour que la réaction se déroule avec la rapidité souhaitée *. Du point de vue théorique, la cinétique permet d'éclaircir certains détails des processus chimiques et de mieux comprendre le mécanisme de l'interaction des substances.

La cinétique chimique s'est d'abord développée dans un sens purement formaliste, les savants se bornant à la recherche des équations exprimant la vitesse d'une réaction à divers moments en fonction surtout des paramètres physiques du processus (nombre des collisions des molécules, etc.). On a établi plusieurs règles importantes, en laissant de côté, toutefois, la spécificité de l'interaction chimique des diverses réactions et l'essence des processus correspondants.

De nos jours, la cinétique chimique s'oriente de préférence vers un approfondissement de nos connaissances de la nature des interactions chimiques dans les divers cas.

---

* Il ne s'agit pas toujours d'augmenter la vitesse d'une réaction, dans certains cas il faut, au contraire, la diminuer.

§ 189. Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction. *La vitesse d'une réaction chimique est définie quantitativement par la variation des concentrations des substances réagissantes par unité de temps.* Le choix de la substance dont on considérera la concentration est sans importance. Les concentrations des produits initiaux diminueront, celles des produits finaux iront en augmentant.

En général, la vitesse d'une réaction chimique ne reste pas constante dans des conditions extérieures invariables. A mesure

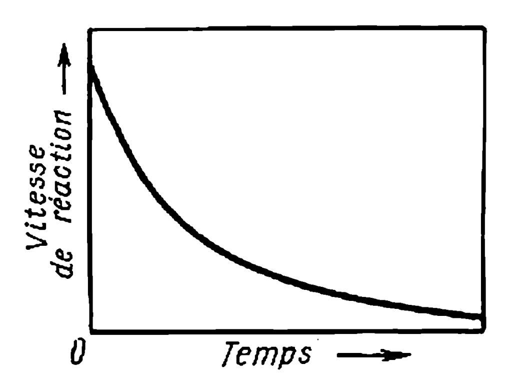


Fig. 147. Variation de la vitesse de réaction en fonction du temps

que les substances initiales disparaissent, la vitesse du processus diminue (fig. 147). C'est pourquoi les valeurs numériques des vitesses des réactions différeront en fonction du choix du moment, ou de l'intervalle de temps, pendant lequel la variation de la concentration sera observée.

On peut recourir à la variation totale de la concentration $c_2 - c_1$ rapportée à un intervalle de temps $t_2 - t_1$ et définir ainsi la *vitesse moyenne* $\bar{v}$ de la réaction dans cet intervalle de temps:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \qquad \text{(XIV, 1)}$$

On peut aussi rapporter la variation de la concentration à un intervalle de temps infiniment petit et définir la *vitesse réelle* v de la réaction à un moment donné, comme la dérivée de la concentration par rapport au temps:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \qquad \text{(XIV, 2)}$$

Par la suite, nous n'utiliserons que des vitesses réelles de réaction.

La vitesse d'une réaction est toujours considérée positive. Le rapport $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ et la dérivée $\frac{dc}{dt}$ peuvent, en revanche, être positifs ou négatifs, suivant qu'ils sont relatifs à la concentration d'un produit initial ou d'un produit final. Dans le premier cas, comme

le montre la fig. 148 (courbe c_B), la concentration décroît avec le temps, c'est-à-dire que $c_2 < c_1$ et $\frac{dc}{dt} < 0$. Par conséquent, il faut, pour que la vitesse ait une valeur positive, que les membres de droite des équations (XIV, 1) et (XIV, 2) soient affectés du signe moins. Au contraire, si c représente la concentration de l'un des produits finaux (courbe c_R), sa valeur croît dans le temps si bien

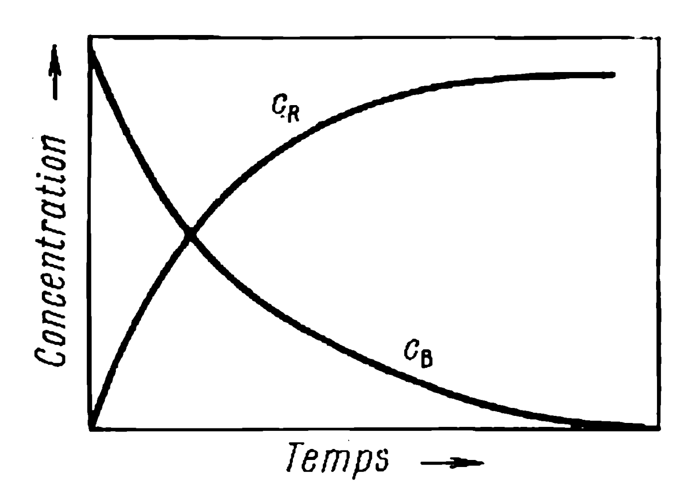


Fig. 148. Variation de la concentration des substances B et R en fonction du temps (dans la réaction $eB + dD = qQ + rR$)

que $c_2 > c_1$ et $\frac{dc}{dt} > 0$. Pour que la vitesse ait une valeur positive, il faut donc que les membres de droite des équations (XIV, 1) et (XIV, 2) soient affectés du signe plus.

Considérons une réaction dont tous les réactifs sont à l'état gazeux. Pour qu'une interaction soit possible entre deux molécules, il est évidemment nécessaire qu'il y ait des chocs entre elles, c'est-à-dire des rapprochements tels que les électrons et les atomes d'une molécule se trouvent dans le champ électrique créé par les particules de l'autre molécule. Ce n'est qu'à cette condition que peuvent se produire des passages d'électrons et des regroupements d'atomes formant des molécules nouvelles.

Il est vrai que toute rencontre ne s'achève pas nécessairement par une interaction. Dans les conditions usuelles, le nombre de collisions subies par chaque molécule de gaz est très grand ; il peut atteindre plusieurs dizaines de milliards par seconde. Il en résulte que dans les réactions se déroulant à vitesse finie (et non instantanément), seule une faible partie des chocs donne lieu à des interactions.

La possibilité et la probabilité d'une interaction chimique dépendent de l'état des molécules au moment de ces rencontres et de la durée de ces dernières.

Différentes formations peu stables, comme les molécules excitées, les ions, les radicaux libres ($OH\cdot$, $CH_3\cdot$, etc.) ou les atomes à valence non saturée, créés pour telle ou telle raison, jouent un rôle important dans la cinétique de nombreuses réactions. Ces radicaux ou atomes possédant une grande capacité réactive, ils peuvent influer notablement sur le déroulement d'une réaction, malgré leur brève durée d'existence.

Sans savoir quelles sont précisément les rencontres qui s'accompagnent d'interactions (nous étudierons cette question par la suite), on peut admettre que lorsque les conditions extérieures sont invariables, une certaine partie constante des rencontres est suivie d'interaction. Ainsi, plus les rencontres seront nombreuses et plus le nombre de cas d'interaction sera élevé; la quantité de la substance formée et la vitesse de la réaction seront donc d'autant plus grandes.

Le nombre de chocs croît avec l'augmentation de la concentration des réactifs. Ainsi, dans le cas des réactions homogènes, cinétiquement *les plus simples*, l'expérience établit que

> *à température constante, la vitesse d'une réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectées chacune, dans les cas les plus simples, d'un exposant égal au coefficient du symbole du réactif correspondant dans l'équation réactionnelle.*

Cette règle détermine l'influence des concentrations sur la vitesse de réaction. Elle a été énoncée pour la première fois (sous une forme quelque peu différente) par Gulberg et Waage, en 1867. On l'appelle aussi *loi d'action de masse*, tout comme la loi qui exprime la constante d'équilibre d'une réaction, car ces deux lois sont étroitement liées entre elles (§ 195). Cette règle est applicable aux réactions en phase gazeuse dans les limites d'utilisation des lois des gaz parfaits. Elle est de même valable pour les réactions en solutions diluées (si on veut être rigoureux, pour les solutions diluées à l'infini). Par exemple, dans le cas de la réaction

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

elle s'exprime mathématiquement par la relation

$$v = kc_{NO}^2 \cdot c_{H_2}$$

Le coefficient de proportionnalité k est une grandeur invariable, pour une réaction donnée et une certaine température; on l'appelle *constante de vitesse d'une réaction*. Cette dernière est *nimériquement égale à la vitesse de la réaction lorsque les concentrations de chacune des substances initiales sont égales à l'unité.*

§ 190. La classification cinétique des réactions chimiques. La cinétique distingue les réactions chimiques soit par leur *molécularité*, soit par leur *ordre*. Nous examinerons par la suite les problè-

mes liés à l'ordre d'une réaction. *La molécularité d'une réaction est déterminée par le nombre des molécules dont l'interaction simultanée effectue la transformation chimique.* Suivant le nombre des molécules qui y prennent part, les réactions se divisent en réactions *monomoléculaires*, *bimoléculaires* (dimoléculaires) et *trimoléculaires*.

On peut parler de molécularités plus élevées, mais la rencontre des trois molécules est déjà peu probable et les réactions trimoléculaires sont extrêmement rares. On ne connaît pratiquement pas de réactions de molécularité plus grande. Dans les cas où l'équation de la réaction indique la participation d'un plus grand nombre de molécules, le processus procède en deux ou plusieurs étapes successives, l'interaction dans chaque étape se produisant par la rencontre de deux ou, très rarement, de trois molécules. Comme ces rencontres sont beaucoup plus probables, la réaction (en apparence plus compliquée) se déroule plus rapidement. Il existe d'autres facteurs qui interviennent dans la cinétique des réactions. Pourtant, il est possible, en général, de considérer toute réaction *complexe* comme un ensemble de réactions simples successives, parallèles ou se combinant autrement.

Les réactions *monomoléculaires* sont certaines réactions de décomposition des molécules et de regroupements intramoléculaires, comme la réaction en phase gazeuse :

$$I_2 = 2I$$

On a, pour les réactions monomoléculaires simples:

$$v = kc \qquad \text{(XIV, 3)}$$

où c est la concentration de la substance de départ.

On peut écrire, d'après (XIV, 2) :

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad \text{(XIV, 4)}$$

Ici la dimension de k est l'inverse du temps (t^{-1}) ; k s'exprime en s^{-1}, mn^{-1} ou autres unités correspondantes.

Les réactions *bimoléculaires* sont celles dans lesquelles l'interaction est due à la rencontre de deux molécules identiques ou d'espèces différentes :

$$H_2 + I_2 = 2HI \quad \text{ou} \quad 2HI = H_2 + I_2$$

La réaction d'estérification suivante en constitue un exemple :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

On a, pour les réactions bimoléculaires simples :

$$v = kc_1c_2 \qquad \text{(XIV, 5)}$$

où c_1 et c_2 sont les concentrations des substances de départ.

On peut écrire, d'après (XIV, 2):

$$-\frac{dc_1}{dt}=kc_1c_2 \qquad \text{(XIV, 6)}$$

Dans le cas particulier où $c_1=c_2$:

$$-\frac{dc_1}{dt}=kc_1^2 \qquad \text{(XIV, 7)}$$

Pour les réactions bimoléculaires, la dimension de k est $l^3m^{-1}t^{-1}$; k est généralement exprimé en litres par mole et par seconde (ou par minute).

Quand il y a un très *grand* excès de l'un des corps réagissants, la variation relative de sa concentration au cours du processus est peu importante, c'est-à-dire que sa concentration se modifie peu ou reste pratiquement constante.

Les réactions *trimoléculaires* sont celles où l'interaction est produite par la rencontre simultanée de trois molécules semblables ou d'espèces différentes. Dans le cas général, l'équation de la vitesse des réactions trimoléculaires simples est de la forme:

$$v=kc_1c_2c_3 \qquad \text{(XIV, 8)}$$

La réaction

$$2NO+H_2=N_2O+H_2O$$

en constitue un exemple.

§ 191. L'ordre des réactions. L'ordre d'une réaction chimique est déterminé de façon plus formelle que sa molécularité, savoir par la nature de l'équation qui exprime la vitesse de réaction en fonction des concentrations des substances réagissantes. *L'ordre d'une réaction est égal à la somme des exposants des concentrations dans l'équation exprimant la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs.* On distingue les réactions du *premier*, du *second*, du *troisième ordre* (on ne rencontre pas de réaction d'ordre plus élevé). Par ailleurs, il existe encore des réactions d'*ordre nul*, et des réactions dont l'ordre est fractionnaire.

Les réactions du premier ordre sont celles dont la vitesse en fonction des concentrations est décrite par les équations (XIV, 3) et (XIV, 4); la vitesse des réactions du second ordre est exprimée par les équations (XIV, 5), (XIV, 6), (XIV, 7) et ainsi de suite.

On a d'abord considéré que cette classification coïncidait avec la précédente et il était admis que toutes les réactions monomoléculaires étaient des réactions d'ordre 1, et réciproquement, et que toutes les réactions bimoléculaires étaient d'ordre 2, et réciproquement. Cette coïncidence peut pourtant ne pas avoir lieu par suite de diverses complications. En voici un exemple.

La vitesse d'une réaction chimique est déterminée par l'ensemble d'un nombre énorme d'interactions élémentaires entre les molécules (ou les atomes ou les ions). Ces interactions peuvent être semblables (réactions simples) ou diverses, parallèles ou successives (dans ce cas, l'équation de la réaction ne rend compte que du résultat global de ces interactions). Par ailleurs, l'un des composants de la réaction est parfois en excès si bien que sa dépense, dans la réaction, ne modifie pratiquement pas sa concentration. Ainsi, dans la saponification d'un ester (c'est-à-dire dans son hydrolyse) en *solution aqueuse diluée*, suivant la réaction

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

la concentration de l'eau ne varie que très peu et la vitesse de la réaction dépend seulement de la variation de la concentration de l'ester. En définitive, la cinétique de cette réaction se traduit par les équations d'une réaction du premier ordre, bien que notre réaction soit en fait bimoléculaire.

Les réactions d'ordre nul sont des processus dont la vitesse reste constante dans le temps. Cela arrive pour certains systèmes hétérogènes. Ainsi, lorsque dans l'exemple précédent (saponification d'un ester par de l'eau en solution aqueuse diluée), on utilise une quantité excessive d'ester peu soluble dans l'eau de façon qu'une couche d'ester soit présente dans le système, la dépense d'ester est compensée en permanence par sa couche. Par suite, sa concentration dans la couche aqueuse est invariable et la vitesse du processus est constante:

$$v = \text{const}$$

§ 192. Réactions du premier ordre. Si nous séparons les variables dans (XIV, 4), nous aurons

$$-\frac{dc}{c} = kdt \qquad \text{(XIV, 9)}$$

et en intégrant

$$\ln c = -kt + B \qquad \text{(XIV, 10)}$$

Désignons par c_0 la concentration initiale (pour $t = 0$) et déterminons la constante d'intégration $B = \ln c_0$.

D'où

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \qquad \text{(XIV, 11)}$$

ou

$$c = c_0 e^{-kt} \qquad \text{(XIV, 12)}$$

Cette équation exprime la concentration en fonction du temps dans le cas d'une réaction du premier ordre. Si $x = c_0 - c$ désigne la diminution de la concentration du produit initial à l'instant t,

cette équation peut s'écrire:

$$\ln \frac{c_0 - x}{c_0} = -kt \qquad \text{(XIV, 13)}$$

Un exemple de réaction du premier ordre en solution est constitué par la décomposition hydrolytique du sucre en solution aqueuse *diluée* avec formation de glucose et de fructose (cette réaction s'appelle l'*inversion du sucre*):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Le *Tableau 50* rassemble les données expérimentales relatives à la variation de la concentration dans le temps pour l'inversion du sucre et les valeurs de la constante de vitesse qui en résultent.

Tableau 50

Vitesse de la réaction d'inversion du sucre de canne

t mn	$\frac{c_0}{c}$	k	t mn	$\frac{c_0}{c}$	k
0	1	—	14 170	2,117	$5,29\cdot10^{-5}$
1 435	1,081	$5,43\cdot10^{-5}$	16 935	2,466	$5,33\cdot10^{-5}$
4 315	1,266	$5,47\cdot10^{-5}$	19 815	2,857	$5,30\cdot10^{-5}$
7 070	1,464	$5,39\cdot10^{-5}$	29 925	4,962	$5,35\cdot10^{-5}$
11 360	1,830	$5,32\cdot10^{-5}$			

La cinétique des processus de désintégration radioactive est exprimée aussi par des équations des réactions d'ordre 1, caractérisées par le fait que leurs membres de gauche, par exemple de (XIV, 11), ne contiennent que le *rapport* des concentrations. Lorsque les deux concentrations varient d'un nombre égal de fois, l'intervalle de temps t reste le même.

Par conséquent, si lors d'une expérience la concentration se trouve réduite à la moitié de sa valeur initiale au bout de n minutes, dans d'autres expériences (avec d'autres concentrations initiales) elle sera réduite de moitié dans un temps égal pour la même réaction. Ceci signifie que des *fractions égales de la substance initiale réagissent dans des intervalles de temps égaux*. Si dans les dix premières minutes, 5% de la quantité de la substance initiale entrent en réaction, 5% des 95% restants réagiront dans les dix minutes suivantes.

Pour caractériser la vitesse d'une réaction du premier ordre (et les processus de désintégration radioactive), on utilise souvent, en plus de la constante de vitesse, une grandeur appelée *temps de*

demi-réaction ou période τ, qui est le temps nécessaire pour que disparaisse la moitié d'un réactif. En prenant $c = \frac{c_0}{2}$, nous tirons de (XIV, 11)

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \qquad \text{(XIV, 14)}$$

Puisque $\ln 2 = 0{,}6932$, nous obtenons $k = \frac{0{,}6932}{\tau}$. Cette relation montre que la *constante de vitesse d'une réaction du premier ordre est inversement proportionnelle à* τ.

Comme la constante de vitesse ne dépend que du *rapport* des concentrations, on peut les remplacer par d'autres grandeurs qui leur sont proportionnelles. C'est ainsi que l'on utilise souvent le rapport des quantités de substance, et dans le cas des réactions en phase gazeuse, le rapport des pressions.

Exemple. L'étude de l'isotope radioactif α du polonium, de masse 210, a montré que son activité baissait de 6,85 % en 14 jours. Déterminer la constante de vitesse de la désintégration, la période et calculer le temps nécessaire pour qu'il se désintègre à 90,0 %.

Solution. Dans le cas des processus radioactifs, on remplace la concentration dans (XIV, 11) par la quantité de substance. La quantité initiale étant de 100 %, il n'en reste plus que 93,15 % au bout de 14 jours, d'où on déduit la constante de vitesse:

$$\ln \frac{100{,}00}{93{,}15} = k \cdot 14{,}0$$

ou

$$k = \frac{2{,}303}{14{,}0} \log \frac{100{,}00}{93{,}15} = 0{,}00507$$

D'où

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}6932}{0{,}00507} = 137 \text{ jours}$$

L'intervalle de temps t_x nécessaire à la désintégration de 90,0 % de l'isotope (c'est-à-dire tel qu'il ne reste que 10,0 % de la substance initiale) est déterminé par la relation

$$\ln \frac{100{,}0}{10{,}0} = 0{,}00507 t_x$$

et donc

$$t_x = \frac{2{,}303}{0{,}00507} \log \frac{100{,}0}{10{,}0} = 454 \text{ jours}$$

§ 193. Réactions du second ordre. Nous n'établirons l'équation de la cinétique des réactions du second ordre que dans le cas le plus simple, où les concentrations de deux substances réagissantes sont égales. A l'aide de (XIV, 5) et compte tenu de ce que $c_{0,\,1} = c_{0,\,2} = c$ et $v = -\frac{dc}{dt}$, nous obtenons, en séparant les variables:

$$-\frac{dc}{c^2} = k\,dt \qquad \text{(XIV, 15)}$$

D'où, après intégration :

$$\frac{1}{c} = ks + B \qquad \text{(XIV, 16)}$$

où la constante d'intégration B est déterminée si on connaît la concentration c à un certain instant. Ainsi, lorsque la concentration initiale c_0 à $t = 0$ est connue,

$$B = \frac{1}{c_0}$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

ou

$$\frac{c_0 - c}{c_0 c} = kt \qquad \text{(XIV, 17)}$$

Si on remplace la concentration c par la *diminution de la concentration* du réactif $x = c_0 - c$, l'équation (XIV, 17) prend la forme :

$$k = \frac{x}{tc_0(c_0 - x)} \qquad \text{(XIV, 18)}$$

Si les concentrations initiales $c_{0,1}$ et $c_{0,2}$ des substances de départ ne sont pas égales, la relation définitive, correspondant à l'équation (XIV, 18), s'écrit :

$$k = \frac{1}{t(c_{0,1} - c_{0,2})} \ln \frac{c_{0,2}(c_{0,1} - x)}{c_{0,1}(c_{0,2} - x)} \qquad \text{(XIV, 19)}$$

Cette relation se déduit de l'expression générale de la vitesse des réactions bimoléculaires

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{0,1} - x)(c_{0,2} - x)$$

Les équations (XIV, 18 à 19) sont pleinement confirmées par les données expérimentales.

En rapportant l'équation (XIV, 18) à l'instant τ, où la moitié de la quantité du réactif considéré est dépensée, c'est-à-dire en prenant $x = \frac{1}{2}c_0$, l'équation s'écrit :

$$k = \frac{1}{\tau c_0} \text{ ou } \tau = \frac{1}{kc_0} \qquad \text{(XIV, 20)}$$

En comparant avec l'équation (XIV, 14) on voit qu'à la différence des réactions d'ordre 1, le *temps de demi-réaction* (*ou période*) *des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration initiale des corps réagissants*. Cela est aussi vrai pour les réactions d'ordre plus élevé.

§ 194. Les réactions complexes. La cinétique des réactions complexes, constituées par deux ou plusieurs réactions simples,

liées d'une façon ou d'une autre les unes aux autres, dépend de la forme de cette liaison et du rapport de leurs vitesses. Les réactions *parallèles, successives* (consécutives) *conjuguées* et *réversibles* sont typiques si l'on a en vue la forme de la liaison. La théorie de ces réactions est fondée sur l'hypothèse que chacune des réactions se déroulant simultanément dans un système s'effectue indépendamment des autres et qu'on peut lui appliquer isolément les équations de la cinétique des réactions simples.

Les réactions *parallèles* ont la forme $A \begin{smallmatrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{smallmatrix}$. Dans ces réactions, la ou les substances initiales peuvent réagir simultanément dans plusieurs directions. La réaction de décomposition du chlorate de potassium en constitue un exemple: elle peut se dérouler, à température modérée, dans deux directions:

$$6KClO_3 \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow 2KCl + 3O_2 \\ \rightarrow 3KClO_4 + KCl \end{cases}$$

Certains éléments radioactifs se désintègrent parallèlement dans deux directions. Les réactions parallèles se rencontrent le plus souvent en chimie organique. Ainsi, lors de la nitration du phénol par l'acide nitrique, le nitryle peut occuper une position *ortho* ou *para.*

Quand deux ou trois sens de réaction chimique sont possibles dans les conditions thermodynamiques considérées, la prépondérance de l'un d'eux et les quantités relatives des produits obtenus sont complètement déterminées par le rapport des vitesses de ces réactions et non par le rapport des stabilités thermodynamiques des produits finaux.

Si les réactions sont très différentes par leurs vitesses, la réaction ayant la plus grande vitesse est dite *principale* et les autres *secondaires*. D'ailleurs, on appelle aussi principale la réaction qui permet d'obtenir la substance nécessaire, même lorsque les vitesses des processus sont voisines (et quel que soit l'ordre de leurs grandeurs).

Les réactions *successives* (consécutives) sont de la forme:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad \text{(a)}$$

où la substance B est un *produit intermédiaire* dans le processus qui permet d'obtenir la substance C, et où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des deux étapes de la transformation.

Le schéma (a) représente la réaction successive la plus simple; elle procède en deux étapes, dont chacune est une réaction monomoléculaire élémentaire. Dans le cas général, le nombre des étapes

d'une réaction successive peut être supérieur à deux, chacune d'elles pouvant ne pas être monomoléculaire.

Les réactions successives sont très nombreuses. En particulier, les réactions d'hydrolyse des esters des acides dicarboxyliques, ou des esters des glycols, ou encore des dérivés dihalogénés entrent dans cette catégorie. La cinétique des processus successifs de transformations radioactives peut être considérée comme un cas particulier de la cinétique de certaines réactions successives du premier ordre (§ 228).

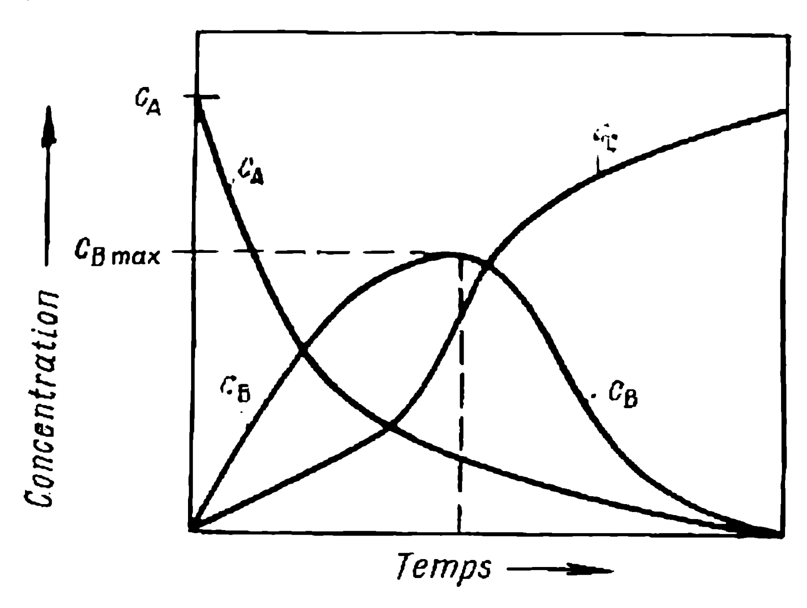


Fig. 149. Variation des concentrations des substances avec le temps dans une réaction successive

Un exemple simple de réaction successive est constitué par la saponification de l'oxalate diéthylique par la soude caustique, qui s'effectue en deux étapes successives:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Dans le cas général, la détermination de la cinétique des réactions successives est très compliquée. Remarquons seulement que *lorsque l'une des étapes se déroule à une vitesse très inférieure à celles des autres, la vitesse de la réaction globale est déterminée précisément par la vitesse de cette étape.*

La fig. 149 représente le « graphique de Rakovsky » pour la réaction successive la plus simple. Ce graphique exprime la con-

centration de chacune des substances en fonction du temps. La courbe c_A représente la diminution de la concentration de la substance de départ A. La courbe c_C représente la croissance de la concentration de la substance C. La courbe c_B montre la variation avec le temps de la concentration de la substance intermédiaire B. Au début du processus, quand la concentration de la substance A est encore relativement élevée, la vitesse de la première réaction est grande et l'augmentation de la concentration de B est rapide. A mesure de l'épuisement de A, B se forme de plus en plus lentement. Il arrive un moment où la dépense de la substance B pour la formation de C n'est plus complètement compensée par la quantité qui s'en forme à partir de A, si bien que la concentration de B commence à baisser dans le système. Par suite, la courbe c_B passe par un maximum. La position de ces courbes n'est pas la même pour les différentes réactions successives, car elle dépend du rapport des vitesses de ces réactions. La forme générale de la dépendance reste néanmoins semblable à celle de la fig. 149.

Les *réactions conjuguées* sont de la forme:

$$A + B \rightarrow M \qquad \text{(b)}$$

$$A + C \rightarrow N \qquad \text{(c)}$$

où l'une des réactions, (b) par exemple, ne se déroule que conjointement à l'autre, c'est-à-dire qu'elle est *induite* par l'autre. Dans ces cas, la substance C constitue l'*inducteur* de la première réaction. L'oxydation du sulfate de fer et de l'iodure d'hydrogène par le peroxyde d'hydrogène en est un exemple. Le sulfate de fer s'oxyde indépendamment de la présence de l'iodure d'hydrogène, tandis que ce dernier qui n'est pas oxydé à l'état pur, se prête à l'oxydation en même temps que le sulfate de fer. De même, une solution d'indigo n'est pas décolorée par l'oxygène, mais si on y ajoute du benzaldéhyde, ce dernier est oxydé en acide benzoïque, l'indigo en isatine et la solution se décolore.

Ce phénomène, appelé *induction chimique*, a été l'objet d'une étude détaillée de la part de N. Chilov (1905). La substance A, commune aux deux réactions (dans nos exemples le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène) est dite l'*acteur*, la substance B l'*accepteur* et la substance C l'*inducteur*. Le rapport dans lequel l'acteur se répartit entre l'inducteur et l'accepteur s'appelle *facteur d'induction*. Sa détermination dans diverses conditions permet de découvrir le caractère de la conjugaison des réactions considérées, d'établir, dans les cas correspondants, la formation de composés intermédiaires et de fixer leur rôle dans le processus.

En caractérisant la *notion de réaction conjuguée, dans le cas le plus général, par l'influence réciproque de deux réactions se déroulant dans le même milieu*, Chilov a distingué trois groupes de réactions

suivant la variation de la concentration de l'inducteur avec le temps :

1) la concentration de l'inducteur diminue pendant la réaction;

2) la concentration de l'inducteur reste invariable (*réactions catalytiques*) ;

3) la concentration de l'inducteur augmente (*réactions autocatalytiques* ou *spontanément accélérées*).

§ 195. Les réactions réversibles. *La vitesse d'une réaction réversible est égale à la différence des vitesses du processus direct et du processus inverse.*

Dans le cas général d'une réaction de la forme:

$$A+B+C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A'+B'+C'$$

la vitesse de la variation (diminution) de la concentration de la substance A dans la réaction directe est déterminée par l'équation

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_Ac_Bc_C \qquad \text{(a)}$$

et la vitesse de sa variation (augmentation) dans la réaction inverse est donnée par

$$\frac{dc_A}{dt}=k_2c_{A'}c_{B'}c_{C'} \qquad \text{(b)}$$

Lorsque à l'état initial le système ne contient que les substances A, B, C, la vitesse de la réaction directe diminue à mesure qu'elle s'effectue, par suite de la baisse des concentrations de ces substances. La variation de cette vitesse en fonction du temps est représentée par la courbe *I*, fig. 150; si la réaction inverse n'avait pas lieu, cette courbe atteindrait l'axe des abscisses quand l'une des substances de départ serait épuisée.

La courbe *II*, relative à la vitesse de la réaction inverse, est issue de l'origine des coordonnées (car, par hypothèse, on a $A' = B' = C' = 0$ au début de la réaction) et elle s'élève à mesure que la réaction directe s'effectue et que les concentrations correspondantes augmentent. La vitesse totale de la réaction est égale à tout instant à la différence des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse:

$$-\frac{dc}{dt}=k_1c_Ac_Bc_C-k_2c_{A'}c_{B'}c_{C'} \qquad \text{(XIV, 21)}$$

Evidemment, quand la réaction se prolonge, les deux courbes se coupent en un certain point; cela signifie qu'*on doit parvenir à un état tel que la vitesse de la réaction directe v_1 soit égale à la vitesse de*

la réaction inverse v_2. Il est clair que les concentrations de chacun des composants de la réaction seront alors constantes. Ainsi, un *état d'équilibre* sera atteint lorsque les vitesses de la réaction directe

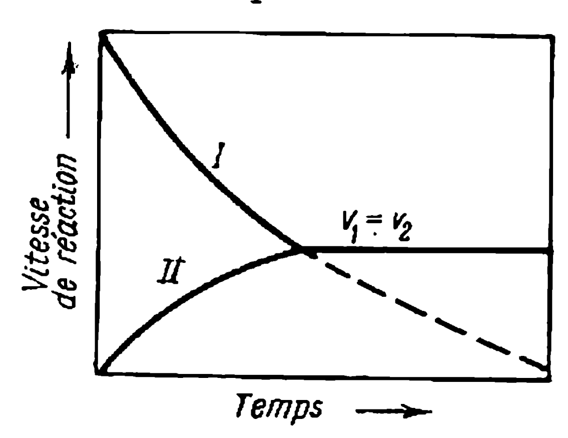


Fig. 150. Variation des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse avec le temps dans une réaction réversible

et de la réaction inverse seront égales en valeur absolue. Par conséquent, les seconds membres des équations (a) et (b) seront égaux eux aussi:

$$k_1 c_A c_B c_C = k_2 c_{A'} c_{B'} c_{C'} \qquad \text{(XIV, 22)}$$

D'où

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{A'} c_{B'} c_{C'}}{c_A c_B c_C} \qquad \text{(XIV, 23)}$$

Le membre de droite de cette égalité représente la constante d'équilibre K de la réaction considérée, si bien que

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XIV, 24)}$$

c'est-à-dire que la *constante d'équilibre est égale au rapport des constantes des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse.*

Cette conclusion démontre le caractère dynamique des équilibres des réactions chimiques.

§ 196. Influence de la température sur la vitesse de réaction. Energie d'activation. La vitesse des réactions chimiques s'accroît vivement avec l'élévation de la température. Ainsi, la vitesse de la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ est insignifiante à 300 °C, tandis qu'à 700 °C, la réaction s'effectue déjà instantanément, sous forme d'explosion. La forme générale de la relation entre la vitesse de réaction et la température est représentée par les courbes de la fig. 151.

Les relations qui expriment l'influence de la température sur la vitesse de réaction sont sensiblement simplifiées si on considère

la variation du *logarithme* de la constante de vitesse en fonction de l'*inverse* de la température absolue. Les données expérimentales montrent que les points représentatifs d'une réaction se disposent pratiquement en ligne droite sur le diagramme qui exprime la relation entre ces grandeurs (fig. 152), c'est-à-dire que le *logarithme de*

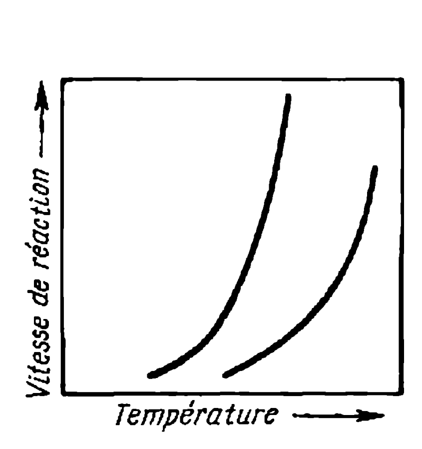


Fig. 151. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la température

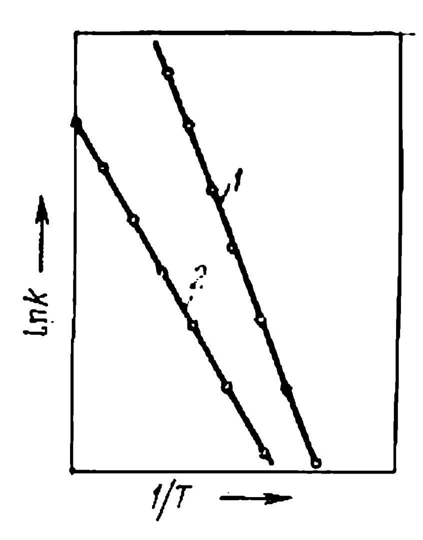


Fig. 152. Variation du logarithme de la constante de vitesse d'une réaction avec l'inverse de la température:

1 — dans une réaction de décomposition de l'acétaldéhyde en phase gazeuse; *2* — dans la réaction de décomposition de l'acide acétone-dicarboxylique en solution aqueuse

la constante de vitesse d'une réaction (ln k ou log k) *est une fonction linéaire de l'inverse de la température* $\left(\frac{1}{T}\right)$. Par suite, la dépendance cherchée peut être exprimée, de façon approchée, par une équation de la forme:

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \qquad \text{(XIV, 25)}$$

où A et B sont des constantes individuelles, caractéristiques de la réaction considérée.

C'est l'*équation d'Arrhenius.* C'est en effet lui qui la trouva en 1889 et qui proposa l'interprétation suivante de la signification physique de la constante A.

L'équation de l'isochore d'une réaction (VIII, 39):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

exprime les variations de la constante d'équilibre avec la température par l'intermédiaire de l'effet thermique de la réaction.

En remplaçant, dans cette relation, K_c par le rapport des constantes de vitesse des réactions directe et inverse, $\frac{k_1}{k_2} = K_c$ (XIV, 24),

nous aurons :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad \text{(XIV, 26)}$$

Si on admet que l'effet thermique de la réaction est la différence de deux grandeurs énergétiques E_1^* et E_2^*, respectivement relatives à la réaction directe et à la réaction inverse, $\Delta U = E_1^* - E_2^*$, on décompose l'équation (XIV, 26) en deux équations :

$$\frac{d \ln k_1}{dt} = \frac{E_1^*}{RT^2} + C \text{ et } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2^*}{RT^2} + C \qquad \text{(XIV, 27)}$$

qui correspondent aux deux sens de réaction et qui contiennent le même terme C.

Arrhenius considérait ΔU constant et se fondait sur (XIV, 25); il admit que E_1^* et E_2^* ne dépendaient pas de la température et que $C = 0$, d'où il tira :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} \text{ et } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2^*}{RT^2} \qquad \text{(XIV, 28)}$$

On obtient, en intégrant ces équations, E^* étant constante :

$$\ln k_1 = -\frac{E_1^*}{RT} + B_1 \text{ et } \ln k_2 = -\frac{E_2^*}{RT} + B_2 \qquad \text{(XIV, 29)}$$

où B_1 et B_2 sont les constantes d'intégration.

Les grandeurs E_1^* et E_2^* sont appelées *énergies d'activation*. Elles sont liées par une relation simple à la constante A de l'équation (XIV, 25) : $E^* = -AR$. Comme le montrent les équations (XIV, 28) la *constante de vitesse d'une réaction* (et donc la *vitesse de réaction*) *varie d'autant plus avec la température que l'énergie d'activation de la réaction est grande*. Inversement, si dans une réaction l'énergie d'activation est peu importante, la vitesse de cette réaction sera peu modifiée par la température.

Etudions maintenant la signification physique de l'énergie d'activation.

Comme nous l'avons vu au § 189, pour les réactions qui se déroulent à vitesse finie, le nombre des rencontres entre les molécules qui entraînent une interaction chimique (*nombre de chocs efficaces*) ne représente qu'une partie du nombre total de collisions (une faible partie, en général). On peut montrer que les rencontres efficaces sont celles qui se produisent entre les molécules possédant, au moment de la collision, un certain excès d'énergie interne par rapport à la valeur moyenne (à la température considérée). Cet excès d'énergie est précisément indispensable aux molécules pour effectuer la réaction dans les conditions données. Il est représenté par les énergies d'activation E_1^* et E_2^*.

La fig. 153 illustre ces considérations. L'énergie du système de molécules considéré est portée en ordonnées et la marche de la réaction en abscisses. Lorsque la réaction directe (passage de l'état *I* à l'état *II*) est exothermique, la réserve totale d'énergie des produits de réaction est inférieure à celle des substances initiales, c'est-à-dire que le système passe à un niveau énergétique inférieur (du niveau *I* au niveau *II*) *. La différence entre les niveaux *I*

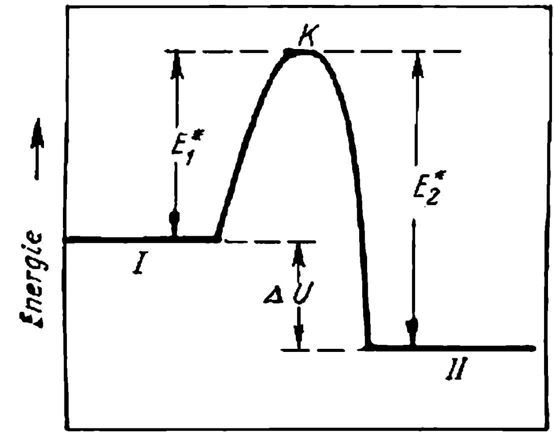


Fig. 153. Variation de l'énergie d'un système réactionnel

et *II* représente l'effet thermique de la réaction. Le niveau *K* détermine la réserve d'énergie minimale que doivent posséder les molécules pour que leurs rencontres aboutissent à une interaction chimique. La différence entre le niveau *K* et le niveau *I* représente l'énergie d'activation de la réaction directe E_1^*, la différence entre les niveaux *K* et *II* celle de la réaction inverse E_2^*. Ainsi, pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une sorte de *barrière énergétique*.

Seules les *molécules actives*, c'est-à-dire celles qui jouissent au moment de la rencontre de l'excès d'énergie nécessaire (sous la forme requise) peuvent entrer en interaction correspondante.

Les molécules actives furent d'abord considérées comme une forme tautomère des molécules de la substance réagissante. Ce n'est que beaucoup plus tard que la représentation des molécules actives est devenue telle qu'elle est aujourd'hui. D. Alexéev utilisa (1915-1924) la loi de la distribution des vitesses des molécules (§ 34) pour

---

* Cela montre en même temps qu'une élévation de température augmente toujours plus la vitesse de la direction endothermique de la réaction, car son énergie d'activation est plus grande. C'est ce qui explique aussi le fait que l'équilibre est toujours déplacé vers le processus endothermique lorsque la température s'élève, et ceci d'autant plus que l'effet thermique de la réaction est plus fort, c'est-à-dire que la différence des énergies d'activation de la réaction directe et de la réaction inverse est plus grande.

expliquer la nature des molécules actives, tout en montrant le caractère statistique de la dépendance.

De quelles formes d'énergie interne résulte donc l'activité des molécules? Il faut tout d'abord souligner qu'*il n'existe aucune forme d'énergie dans les molécules, qui corresponde à l'énergie d'activation. L'énergie d'activation est la quantité d'énergie qu'une molécule doit avoir en excès (par rapport à la valeur moyenne) au moment de la rencontre pour être apte à l'interaction chimique considérée.* Une molécule peut posséder cet excès d'énergie sous diverses formes: 1) une énergie cinétique de translation ou de rotation plus élevée, 2) une énergie supérieure de vibration relative des atomes ou des groupes d'atomes qui la constituent, 3) une énergie cinétique plus grande de différents électrons. Ces formes d'énergie ne sont pas équivalentes pour toutes les réactions *. Ainsi, l'énergie vibratoire des atomes dans la molécule est la plus importante dans la réaction de dissociation thermique des molécules d'iode en atomes:

$$I_2 = I + I$$

L'élévation de l'énergie cinétique des électrons peut être due à l'absorption de la lumière visible (ou des autres oscillations électromagnétiques), suivie du passage des électrons à un niveau énergétique supérieur (comme lors de l'activation du chlore dans la réaction $H_2 + Cl_2 = 2HCl$). L'énergie des électrons dans les atomes peut augmenter par suite de la rupture d'une liaison valente, résultant par exemple de la dissociation d'une molécule d'hydrogène en ses atomes ou de l'apparition d'autres atomes à valence non saturée ou de radicaux libres. Une telle activation peut être réali-

Tableau 51

Energie d'activation E^* (kcal/mole) de quelques réactions

Réaction	Domaine de température °C	E^*
$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$		21,0
$2NO_2 = 2NO + O_2$		32,0
$H_2 + I_2 = 2HI$	300-500	39,7
$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$		43,5
$2HI = H_2 + I_2$	300-500	44,4
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	780-880	60,00

* Les conditions d'une réaction chimique ne laissent pas toujours à l'énergie le temps de se répartir uniformément entre les différents degrés de liberté des molécules.

sée par une interaction chimique (comme dans la réaction Na + + Cl_2 = NaCl + Cl) ou par les chocs contre les parois du récipient, etc. Enfin, les molécules sont activées par les décharges électriques, les ondes ultrasonores, les radiations de différentes sortes et par d'autres facteurs encore.

Le *Tableau 51* rassemble les valeurs des énergies d'activation de quelques réactions.

Nous avons remarqué au Chapitre VII que des systèmes pouvaient rester longtemps dans des états moins stables du point de vue thermodynamique s'il existait un obstacle cinétique à leur passage à l'état le plus stable. Une énergie d'activation élevée constitue l'un des facteurs qui déterminent la stabilité cinétique des systèmes. Par exemple, un mélange de H_2 et de O_2 peut se conserver longtemps à la température ambiante, car l'énergie d'activation de leur interaction est très importante.

§ 197. Calcul des constantes de vitesse et des énergies d'activation des réactions. Examinons comment l'équation (XIV, 25) permet d'exprimer la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température, de déterminer l'énergie d'activation et de calculer la constante de vitesse à diverses températures. Dans cette équation, deux constantes peuvent être déterminées lorsqu'on connaît les valeurs de la constante de vitesse de la réaction k_{T_1} et k_{T_2} à deux températures différentes T_1 et T_2. On a ainsi le système de deux équations

$$\left.\begin{aligned} \ln k_{T_1} &= \frac{A}{T_1} + B \\ \ln k_{T_2} &= \frac{A}{T_2} + B \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIV, 30)}$$

à deux inconnues A et B. Soustrayons la première équation de la seconde; nous obtenons:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad \text{(XIV, 31)}$$

A s'en déduit immédiatement (ainsi que l'énergie d'activation $E^* = -AR$). En portant la valeur de A ainsi trouvée dans l'une des équations (XIV, 30), on détermine la constante B.

L'équation obtenue avec les valeurs numériques de A et de B peut servir à calculer la constante de vitesse pour les températures intermédiaires (c'est-à-dire pour une interpolation) et dans certaines limites pour l'extrapolation.

Exemple. Les valeurs de la constante de vitesse (en s^{-1}), pour la réaction de décomposition de $CO(CH_2COOH)_2$ en solution aqueuse, sont:

$$k_{10} = 1{,}080 \cdot 10^{-4} \text{ à } 10\ ^\circ\text{C}$$
$$k_{60} = 5{,}484 \cdot 10^{-2} \text{ à } 60\ ^\circ\text{C}$$

Déterminer l'énergie d'activation et la constante de vitesse de cette réaction à 30 °C.

Solution. Dans les conditions données, l'équation (XIV, 31) s'écrit:

$$\ln \frac{5,484 \cdot 10^{-2}}{1,080 \cdot 10^{-4}} = A \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283} \right)$$

Convertissons en logarithmes décimaux

$$2,303 \log \frac{5,484 \cdot 10^{-2}}{1,080 \cdot 10^{-4}} = A \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283} \right)$$

d'où $A = -11\,757$ et $E^* = 23\,365$ cal. L'équation (XIV, 31) pour $T = 283$ °K s'écrit quand on remplace A par sa valeur:

$$2,303 \log (1,080 \cdot 10^{-4}) = -\left(\frac{11\,757}{283} \right) + B$$

d'où

$$B = -9,135 + 41,544 = 32,409$$

En définitive, l'équation qui exprime, pour la réaction considérée, la constante de vitesse en fonction de la température est:

$$2,303 \log k = -\frac{11\,757}{T} + 32,409$$

Pour obtenir la valeur de cette constante à 30 °C, il suffit d'y faire $T = 303$:

$$2,303 \log k_{30} = -38,802 + 32,409 = -6,393$$

$$\log k_{30} = -2,7759 = \overline{3},2241$$

$$k_{30} = 1,67 \cdot 10^{-3}$$

La valeur obtenue de k_{30} coïncide bien avec la valeur $k_{30} = 1,63 \cdot 10^{-3}$ déterminée expérimentalement.

Examinons une autre méthode de calcul.

Désignons par k_t la constante de vitesse d'une réaction à t °C et par k_{t+10} la constante pour la température $(t + 10)$ °C. Le rapport $\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma$ s'appelle *coefficient de température de la vitesse.*

Lorsque $\gamma < 5$, on peut considérer γ comme une constante dans de petits intervalles de température et exprimer, de façon approchée, la constante de vitesse $k_{t+n \cdot 10}$ pour une température $(t + n \cdot 10°)$ en fonction de k_t et de γ par la relation *

$$K_{t+n \cdot 10} = \gamma^n k_t \qquad \text{(XIV, 32)}$$

n peut être entier ou fractionnaire, c'est-à-dire que l'intervalle entre ces températures n'est pas nécessairement un multiple de dix.

---

*) En effet, $\frac{k_{t+20}}{k_{t+10}} = \gamma$, mais $k_{t+10} = \gamma k_t$, et donc $\frac{k_{t+20}}{k_t} = \gamma^2$. Ensuite, $\frac{k_{t+30}}{k_{t+20}} = \gamma$, et aussi $k_{t+20} = \gamma^2 k_t$. Par conséquent, $\frac{k_{t+30}}{k_t} = \gamma^3$, et ainsi de suite.

A l'aide de cette relation, on peut, si on connaît la constante de vitesse de la réaction considérée pour deux températures, déterminer une valeur approchée de cette constante pour d'autres températures (intermédiaires de préférence).

Exemple. En utilisant les données de l'exemple précédent, déterminer le coefficient de température de la vitesse γ et la constante de vitesse k à 30 °C.

Solution. Recourons à la relation (XIV, 32). En l'écrivant sous une forme logarithmique, nous aurons, pour les conditions données ($n = 5$) :

$$\log (5{,}480 \cdot 10^{-2}) = 5 \log \gamma + \log (1{,}084 \cdot 10^{-4})$$

d'où

$$\log \gamma = \frac{\log (5{,}480 \cdot 10^{-2}) - \log (1{,}084 \cdot 10^{-4})}{5} = 0{,}5413$$

et

$$\gamma = 3{,}48$$

Déterminons k_{30} à l'aide de k_{10} et de la valeur trouvée de γ. Dans ce cas $n = 2$. Par conséquent :

$$\log k_{30} = 2 \cdot 0{,}5413 + \bar{4}{,}0344, \text{ d'où } k_{30} = 1{,}31 \cdot 10^{-3}.$$

Cette valeur s'écarte de 20 % de celle trouvée par la méthode précédente, plus précise.

Sous la forme exposée, cette méthode de calcul ne présente pas d'avantage par rapport à la méthode fondée sur l'équation d 'Arrhenius. A précision égale des données initiales, elle n'est satisfaisante que lorsqu'on l'applique à des intervalles de température peu importants. Toutefois, grâce à la loi de variation de γ, on peut l'utiliser sous une forme très simple dans les calculs approchés.

Ainsi, il existe depuis longtemps, dans le domaine des températures usuelles, une règle suivant laquelle une *élévation de la température de 10° augmente la vitesse de la réaction de 2 à 4 fois* (*règle de Van't Hoff*), ce qui veut dire que l'on peut prendre pour γ une valeur comprise entre 2 et 4. Cette règle ne détermine que l'ordre de grandeur de la variation de la vitesse, qui est celui de la majorité des réactions chimiques aux températures ordinaires. Néanmoins, elle est souvent utile pour évaluer l'influence possible de la température, en particulier lorsqu'on ne possède pas les données permettant des calculs plus précis.

§ 198. Les réactions en chaîne. Le mécanisme des réactions que nous venons d'étudier est simple (réactions monomoléculaires, bimoléculaires et autres). Les processus s'y accomplissent à la suite d'interactions des molécules se trouvant dans leur état habituel pour les conditions données. Il existe aussi des *réactions en chaîne*, dans lesquelles les interactions s'effectuent d'une manière plus complexe. Les travaux de N. Sémionov et C. Hinshelwood, Prix Nobel de Chimie 1956, sont à la base des théories modernes des réactions en chaîne.

Les études récentes ont montré que les réactions en chaîne sont très répandues et qu'elles jouent un rôle important dans de nombreux processus pratiques comme par exemple la combustion du carburant dans les cylindres des moteurs, les procédés de cracking, la polymérisation, etc.

Les réactions en chaîne sont caractérisées par le phénomène suivant:

L'activation d'une particule fait réagir à la suite de cette particule d'autres particules qui lui sont semblables.

L'interaction des molécules des substances initiales avec diverses particules actives (atomes ou radicaux libres ayant des valences non saturées, ions, molécules excitées, etc.) dans les réactions en chaîne aboutit, par diverses réactions intermédiaires, à la formation des molécules des produits finaux mais aussi à celle des particules actives. L'interaction de ces dernières avec de nouvelles molécules des substances initiales assure le prolongement de la réaction.

L'excitation primitive d'une telle réaction en chaîne, c'est-à-dire la formation des particules actives, peut être réalisée de diverses façons.

Déjà dans la seconde moitié du XIXe siècle, on avait établi, par voie d'expérience, que les atomes libres de certains éléments avaient une réactivité plus grande que les molécules diatomiques qu'ils formaient. Cela a été prouvé pour l'hydrogène à l'état naissant.

L'étude des réactions en chaîne révéla le rôle important de certaines particules extrêmement instables et, par conséquent, très éphémères (atomes ou radicaux libres à valences non saturées, molécules excitées, composés intermédiaires, etc.). Ces particules, dont les équations des réactions ne rendent pas compte, sont très réactives: elles sont à l'origine des transformations chimiques des molécules des substances initiales.

Il fut également établi que lors du déroulement photochimique de la réaction de combinaison du chlore et de l'hydrogène, chaque quantum de lumière absorbé pouvait entraîner la participation non pas d'une mais de plusieurs molécules de chlore et d'hydrogène. Cela signifiait que l'énergie absorbée par la première molécule était ensuite communiquée par les produits de l'interaction à de nouvelles molécules les rendant, à leur tour, aptes à réagir, etc. Il fut d'abord admis que l'énergie d'excitation était transmise d'une molécule à l'autre par leur choc et que, par ailleurs, l'énergie libérée par la réaction (processus exothermique) servait partiellement à exciter de nouvelles molécules. Cependant, les études ultérieures révélèrent que dans la plupart des cas de telles chaînes purement énergétiques n'étaient pas essentielles pour le processus, le rôle important y revenait à la formation d'atomes libres (ou, dans le cas général, de radicaux libres) à valence non saturée.

La cinétique de l'interaction du brome gazeux et de l'hydrogène, exprimée dans le cas général par l'équation $H_2 + Br_2 = 2HBr$, a été étudiée par Bodenstein. Si cette réaction est amorcée, elle peut se développer spontanément, dans une certaine mesure. D'après Christiansen, Herzfeld et Polanyi, ce processus procède par une série de réactions qui se déroulent en partie successivement et en partie parallèlement:

$Br_2 \rightarrow Br\cdot + Br\cdot$	début de la réaction	(a)
$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$	chaîne de réactions	(b)
$H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$		(c)
$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$		(d)
$H\cdot + HBr \rightarrow H_2 + Br\cdot$		(e)
$Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$	rupture de la chaîne	(f)

Comme la dissociation des molécules de brome s'effectue beaucoup plus facilement que celle des molécules d'hydrogène, c'est précisément elle qui constitue le premier maillon de la chaîne. Les réactions suivantes (b), (c), (d) et (e) assurent le prolongement de la réaction, grâce au caractère exothermique du processus en entier. Il est clair qu'il suffit d'une seule excitation pour que la réaction se poursuive sans que l'on ait besoin de l'entretenir de l'extérieur (tant que la chaîne n'est pas rompue par la recombinaison des atomes de brome en molécules Br_2, etc.). L'interaction entre l'hydrogène et le chlore, l'oxydation des hydrocarbures et beaucoup d'autres processus peuvent s'effectuer suivant le même schéma.

D'après N. Sémionov, les réactions en chaîne se déroulent, en général, grâce à la formation et aux interactions de radicaux ou d'atomes libres à valences non saturées. Ces interactions sont privilégiées par rapport aux interactions entre molécules à valences saturées, car une valence libre confère au radical (ou à l'atome) une très grande réactivité, ce qui lui permet de faire réagir même des molécules à valences saturées, comme cela se produit par exemple dans les réactions (b), (c) et (e) du processus précédent.

De ce point de vue, la réaction de départ de la chaîne est toujours une réaction de formation d'atomes ou de radicaux à valences non saturées, comme la réaction (a). Cela peut se produire grâce à la dissociation thermique d'une molécule facilement décomposable (par exemple $I_2 \rightleftarrows I + I$), lors du choc de deux molécules possédant des énergies élevées, pendant le choc d'une molécule contre la paroi du récipient et, en particulier, lors de son interaction chimique avec des atomes ou des ions (de la surface de la paroi ou se trouvant à l'intérieur du récipient) susceptibles d'entraîner la for-

mation d'un radical. Selon les réactions et les conditions, la température, etc., l'une ou l'autre de ces voies devient prépondérante.

Ainsi, lorsqu'on conserve dans l'obscurité un mélange de chlore et d'hydrogène, la réaction $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ ne s'effectue pas à température peu élevée. Mais il suffit d'introduire dans ce mélange une très faible quantité de vapeurs de sodium métallique pour stimuler fortement cette réaction, car l'interaction du sodium et du chlore suivant l'équation $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ fait apparaître dans le système des atomes libres de chlore qui amorcent des réactions, analogues aux réactions (b), (c) et (d).

L'une des caractéristiques principales des réactions en chaîne, qui influe fortement sur leurs vitesses, est la *longueur de la chaîne*, c'est-à-dire le nombre de molécules de la substance initiale considérée qui réagit à la suite d'une seule réaction de départ de la chaîne. A cet égard, les différences entre les réactions peuvent être très grandes; de plus, la longueur de la chaîne peut dépendre fortement des conditions de la réaction. La longueur de la chaîne de certaines réactions est très peu élevée, deux ou trois maillons tout au plus, mais il existe aussi des réactions dont la longueur de la chaîne atteint plusieurs milliers de maillons.

La longueur de la chaîne d'une réaction dépend du rapport du nombre de particules actives formées par unité de temps au nombre de ces particules dépensé dans la réaction. En d'autres termes, la longueur de la chaîne dépend du rapport du nombre de chaînes apparaissant par unité de temps au nombre de chaînes qui disparaissent dans le même intervalle de temps.

Etudions ce dernier phénomène.

Les particules actives peuvent disparaître lors des interactions secondaires, en premier lieu pendant les chocs contre les parois du récipient ou les rencontres à l'intérieur du récipient avec des molécules de substances inertes. Dans ces collisions, les molécules actives perdent le plus souvent leur excès d'énergie et sont désactivées; il se produit alors une *rupture de la chaîne*. Evidemment, chacune de ces ruptures limite la possibilité de l'avancement de la réaction; dans des conditions peu favorables, il peut en résulter la complète interruption de celle-ci. Par conséquent, les réactions en chaîne, et en particulier celles dont les chaînes sont longues, peuvent être influencées par des facteurs tels que la forme du récipient; par exemple, dans des tubes étroits et allongés la fréquence des chocs des molécules contre les parois et la probabilité d'une rupture de la chaîne sont évidemment plus grandes que dans un récipient de même volume mais de forme sphérique. Les ruptures de chaîne peuvent aussi être dues à la présence dans le récipient d'un solide inerte ou même de poussière.

Les réactions en chaîne sont très sensibles aux variations de concentration tant des substances réagissantes que des gaz étrangers. Il faut en tenir compte, en particulier en étudiant les processus de combustion du carburant dans les cylindres des moteurs.

Il existe des réactions en chaîne dans lesquelles une seule molécule active peut être à l'origine de la formation de deux ou d'un plus grand nombre de nouvelles molécules actives (en particulier, lors des processus fortement exothermiques). Dans ce cas, la vitesse

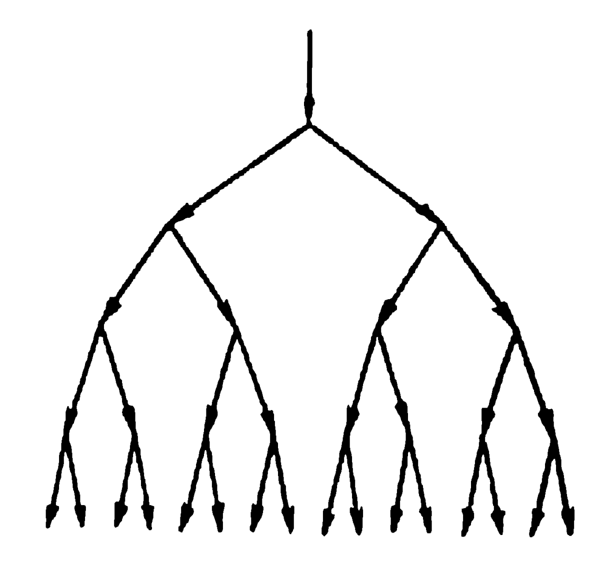


Fig. 154. Schéma des chaînes ramifiées

de réaction peut croître très rapidement et le processus aboutit généralement à une explosion. Ces réactions s'appellent *réactions en chaînes ramifiées* (fig. 154).

La théorie quantitative des réactions en chaîne est assez complexe.

Les réactions en chaîne sont très nombreuses. Telles sont, par exemple, certaines réactions d'oxydation des hydrocarbures, et en particulier les réactions d'obtention des aldéhydes, des alcools, des acides, des cétones, des peroxydes, etc., très importantes dans l'industrie. N. Sémionov a montré que de nombreuses particularités des processus de combustion du carburant dans les cylindres des moteurs à combustion interne étaient dues aux réactions en chaîne. Les processus de polymérisation, qui jouent un grand rôle dans la formation des composés macromoléculaires, se déroulent souvent suivant ce mécanisme (V. Karguine, S. Medvédev et coll.). Les réactions en chaîne constituent une large part des processus biologiques. Il est bien connu, en outre, que la cinétique de la fission des noyaux atomiques peut être de cette nature.

L'excitation est un facteur important pour les réactions en chaîne. N. Emanuel montra que celles-ci peuvent être réalisées en deux étapes. On excite d'abord la formation des chaînes à l'aide

de différents additifs actifs que l'on introduit dans le système réactionnel; dans la seconde étape la réaction s'effectue sans additifs. Ce sont les chaînes formées lors de la première étape qui assurent le prolongement du processus, et la réaction peut s'effectuer dans les conditions qui correspondent le mieux au résultat cherché. N. Emanuel a établi aussi la possibilité d'utiliser certaines substances radioactives en qualité d'additifs actifs ou d'exciter la réaction de l'extérieur par des radiations.

§ 199. Cinétique des processus hétérogènes. Dans tout processus hétérogène, l'interaction se produit à la surface de séparation des phases ou dans son voisinage immédiat.

Dans les systèmes *à un seul composant*, les processus hétérogènes se limitent au passage de ce composant d'une phase à l'autre, sans que la composition chimique des phases change pour cela. Les processus de fusion, de vaporisation, de sublimation et les processus de solidification (cristallisation) et de condensation qui sont leurs inverses entrent dans cette catégorie. Tous ces processus sont réversibles et des molécules isolées (ou des ions) passent, en effet, sans cesse d'une phase à l'autre. Le sens que nous observons pour un processus n'est que le résultat de la supériorité de la vitesse de réaction dans ce sens sur la vitesse de la réaction inverse, si bien que la vitesse observée est la *vitesse totale* du processus; sa valeur est égale à la différence des vitesses du processus direct et du processus inverse. Le rapport des vitesses des processus direct et inverse est déterminé par la mesure dans laquelle l'état considéré du système diffère de l'état d'équilibre. *Plus les deux phases sont proches de l'équilibre mutuel, moins la vitesse totale du processus est grande, car les vitesses des processus direct et inverse sont alors d'autant plus voisines.*

L'expérience montre que la vitesse de croissance des cristaux à partir d'un liquide pur, nulle à la température correspondant à l'équilibre des phases, augmente jusqu'à une certaine limite à mesure que la température baisse. Lorsqu'une substance ayant une faible conductibilité thermique jouit d'une chaleur de solidification élevée, la chaleur dégagée établit la température d'équilibre à la surface de séparation, et ce n'est qu'en empruntant de la chaleur au système que l'on peut assurer le déroulement du processus dans le sens désiré. Plus cette perte de chaleur est rapide, plus la vitesse de cristallisation sera grande (jusqu'à une certaine limite). Quand la conductibilité thermique du matériau est peu élevée, le processus peut être freiné par la vitesse insuffisante du passage de la chaleur de l'interface des phases à la source froide. Dans ce système, le *brassage* du liquide accélère la cristallisation en égalisant les températures des différentes couches. Si on a affaire à des subs-

tances ayant une bonne conductibilité thermique (métaux), il n'est pas nécessaire de remuer le liquide.

Lors de l'évaporation d'une surface liquide, la vitesse totale du processus de vaporisation dépend de l'échauffement mais aussi de la concentration de la vapeur. Plus cette concentration est grande et plus la condensation des molécules se produit souvent, c'est-à-dire plus la vitesse du processus inverse, qui abaisse la vitesse totale du processus de vaporisation, est élevée. Cette vitesse totale est nulle à la surface de séparation d'un liquide et de sa vapeur saturée. Elle augmente à mesure que la concentration de la vapeur diminue pour atteindre sa valeur maximale lorsque l'évaporation se produit dans le vide.

Dans le système composé de deux ou d'un plus grand nombre de composants, les interactions à la surface de séparation des phases conduisent à l'apparition de différences dans les compositions des couches internes et superficielles de chaque phase et, par conséquent, à un processus de leur *égalisation*, c'est-à-dire à l'égalisation de la composition de toute la phase. Lorsqu'on n'accélère pas ce processus par un brassage, il ne s'effectue que par diffusion; la vitesse totale est alors, le plus souvent, déterminée par la vitesse de l'égalisation des compositions (par suite de la lenteur de ce phénomène). L'équilibre est atteint plus rapidement sur la surface de séparation elle-même. Quand le sucre qui se trouve au fond d'un verre de thé se dissout, il se forme un sirop concentré, et la concentration s'égalise très lentement dans le liquide.

De même, dans la majorité des autres processus hétérogènes, la vitesse totale dépend beaucoup du brassage. Ce dernier peut s'effectuer spontanément, par suite de différences des poids spécifiques des couches d'une phase donnée, résultant des différences de leurs compositions et de leurs températures (courants de convection). Cependant, le brassage artificiel, mécanique ou autre, se révèle plus efficace. La diffusion conserve, même dans ce cas, une certaine importance.

Il est admis que le brassage permet d'égaliser les concentrations dans la majeure partie du volume, mais il reste presque toujours, près de la surface de séparation, une fine couche que le brassage laisse intacte et où l'égalisation des concentrations s'effectue par diffusion (*couche diffuse*). Plus le brassage est énergique, plus la couche diffuse sera fine et plus le rôle des processus de diffusion dans la diminution de la vitesse totale sera réduit. Dans de nombreux cas, cela conduit à ce que la vitesse d'égalisation des compositions devient supérieure à la vitesse d'interaction à la surface de séparation elle-même; la vitesse totale du processus est alors déterminée par la vitesse de cette interaction, qui se révèle l'étape la plus lente du processus global.

Pour définir les moyens permettant d'influencer la vitesse d'une réaction hétérogène, il importe de savoir laquelle de ses étapes est la plus lente aux conditions données et détermine, par conséquent, la vitesse de toute la réaction. Parfois ce sont les processus de diffusion d'un composant de la réaction du volume de la phase vers la surface de séparation ou inversement. Parfois, c'est l'interaction chimique elle-même sur la surface de séparation. La différence entre ces deux cas se manifeste le plus quand on étudie la vitesse de réaction en fonction de la température. La vitesse des processus de diffusion varie peu avec la température (environ de 1 à 3% par degré), tandis que la vitesse d'interaction chimique change beaucoup plus (environ de 10 à 30% par degré, selon l'énergie d'activation).

Puisque dans les processus hétérogènes, l'interaction se produit à l'interface (à la surface de séparation) des phases, la vitesse d'un processus donné dans des conditions invariables dépend de la grandeur et de l'état de cette surface. La vitesse s'accroît avec l'augmentation ou le renouvellement continu de la surface.

Il est très important, en pratique, que la cinétique des processus hétérogènes dépende grandement de leurs conditions de déroulement. Ainsi, l'évaporation de l'eau en vase clos se distingue de l'évaporation de l'eau dans un courant d'air, car, dans ce dernier cas, l'une des phases se déplace en permanence par rapport à l'autre. Il existe aussi des processus dans lesquels les deux phases se renouvellent continuellement, tout en se déplaçant l'une par rapport à l'autre; cela se produit par exemple dans les colonnes de rectification (§ 122) et dans les hauts fourneaux. Cette forme (*à contre-courant*) est la plus avantageuse pour de nombreux processus; elle permet d'exploiter le plus complètement le renouvellement permanent des surfaces des deux phases (cf. § 150).

Depuis peu, on utilise dans l'industrie chimique et dans la métallurgie une méthode de *lit fluidisé*. Ce terme assez peu satisfaisant sert à désigner les processus hétérogènes d'interaction entre un gaz et un matériau solide finement granulé; le gaz arrive au-dessous d'une couche de ce matériau et la traverse à une vitesse telle que les particules matérielles passent à l'état de suspension. Leurs mouvements ininterrompus forment le « lit fluidisé »; le processus s'effectue avec une grande intensité par suite du brassage permanent des phases. (Le lit fluidisé est parfois appelé couche pseudo-liquéfiée.)

§ 200. La formation des nouvelles phases. En étudiant la cinétique des processus hétérogènes, nous avons jusqu'ici supposé qu'il existait entre les phases en interaction une surface de séparation et qu'aucune nouvelle phase n'était en train de se former. C'est ce qui se produit, en effet, dans de nombreux processus comme l'évaporation d'un liquide ou d'un solide, la cristallisation d'une solution saturée en présence des germes ou la condensation d'une vapeur sur la surface du liquide ou du solide correspondant.

Cependant, il existe en certain nombre de processus dans lesquels apparaît une nouvelle phase. Ce sont, par exemple, le dégagement du soluté d'une solution sursaturée, la condensation d'une vapeur sursaturée dans son volume, l'ébullition d'un liquide (formation des bulles de vapeur à l'intérieur du volume liquide) et cer-

taines réactions correspondantes. Dans tous ces cas, la nouvelle phase apparaît d'abord sous la forme de très petites particules, ce qui peut compliquer considérablement le déroulement du processus.

Une solution en équilibre avec de gros cristaux d'une certaine substance n'est pas saturée par rapport aux petits cristaux, car ceux-ci sont plus solubles (§ 142). La vapeur saturée par rapport à une surface plane du liquide et et aux grosses gouttes de celui-ci n'est pas saturée relativement aux très fines gouttelettes du même liquide (§ 141). Tout cela a lieu aussi pour d'autres équilibres tant chimiques que de phase (§§ 140-141). En l'absence de germe, un certain degré

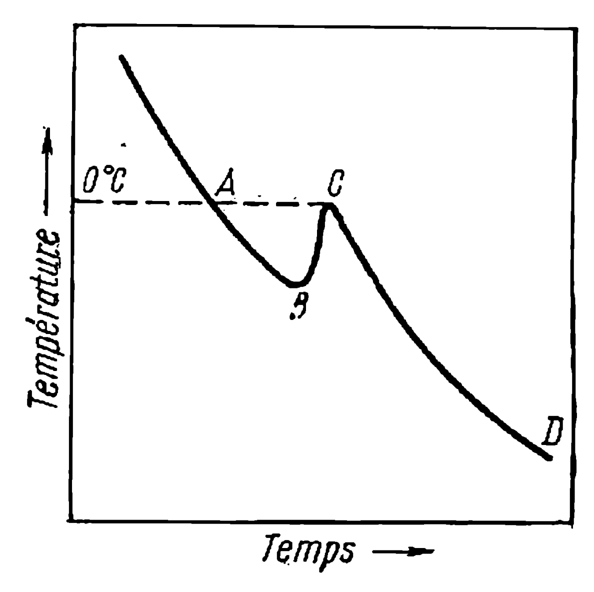


Fig. 155. Variation de la température lors de la cristallisation de l'eau avec surfusion

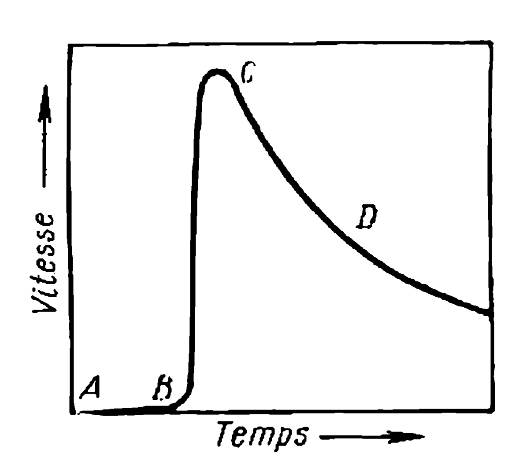


Fig. 156. Variation de la vitesse de processus lors de la formation d'une nouvelle phase

de *sursaturation* est nécessaire pour que les particules de la nouvelle phase se forment spontanément (§ 143). Une fois que les germes sont nés, et à mesure de leur croissance, la saturation devient excessive; les germes augmentent de taille de plus en plus vite et le système atteint très rapidement un état d'équilibre avec les particules de dimensions habituelles.

Dans les conditions ordinaires, les gaz et les liquides contiennent toujours en suspension des poussières et des petits cristaux (même de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} cm), etc. Ce sont précisément ces particules qui constituent des centres de formation des parcelles de la nouvelle phase, car elles abaissent sensiblement le degré de sursaturation nécessaire. Le même effet peut aussi bien être dû aux ions du système. Quand il n'y a pas de tels centres, leur apparition spontanée exige une sursaturation considérable.

Etudions maintenant la cinétique de ces processus. Examinons comment se déroulent les processus en l'absence de germes de la nouvelle phase, par exemple lors de la congélation d'une eau ne contenant pas d'impuretés susceptibles de constituer des centres de cristallisation à 0 °C ou à des températures légèrement inférieures (fig. 155). Dans ce cas, l'eau peut être amenée à ces températures sans congélation; à des températures plus basses, de très petits cristaux commenceront à apparaître, puis leur taille ira en augmentant. L'eau est surfondue par rapport à ces cristaux plus grands, elle cristallisera intensément à leur surface. Ce processus est accompagné d'un dégagement de chaleur

plus important, et la température atteint 0 °C, valeur qui correspond à l'équilibre entre l'eau et les gros cristaux de glace. Ensuite, le processus se déroule généralement à température constante et avec une certaine vitesse déterminée par l'intensité du refroidissement.

Ainsi, lorsque les germes de la nouvelle phase ne sont pas éliminés du milieu réactionnel, le processus se réduit à leur croissance. En outre, à mesure que cette croissance continue, la phase environnante cesse d'être stable par rapport aux germes (phase sursaturée, surchauffée ou surfondue); ceux-ci atteignent très vite de grandes dimensions et les forces superficielles cessent d'avoir une influence sensible sur l'équilibre total. De plus, lorsque le processus considéré a un effet thermique, ce dernier agit toujours dans la direction d'une diminution du degré de sursaturation, de surfusion, de surchauffement, etc. (par exemple quand il s'agit de la cristallisation d'un liquide, il agit dans le sens d'une élévation de la température). En définitive, le système se rapproche de l'état d'équilibre entre les deux phases en interaction qui ne contiennent pas de trop petites particules; il atteint cet état lorsque l'effet thermique est suffisamment grand.

La fig. 156 représente une courbe typique de la variation de la vitesse avec le temps pour les processus dans lesquels les germes de la nouvelle phase sont absents et où une importante sursaturation est donc possible. Cela peut également se produire lors de la cristallisation d'un liquide en surfusion ou d'une solution sursaturée, de la condensation d'une vapeur sursaturée et dans les réactions chimiques accompagnées de la formation d'une nouvelle phase.

L'exemple le mieux connu est constitué par l'ébullition d'un liquide surchauffé. Le segment AB de la courbe (fig. 156) correspond à une élévation progressive du degré de sursaturation, qui peut résulter d'une variation de la température. Quand on atteint un degré de saturation suffisant pour que les particules étrangères puissent servir de centres de formation d'une nouvelle phase ou que les germes d'une nouvelle phase apparaissent spontanément, la vitesse du processus commence à croître vivement (segment BC) jusqu'à ce que la sursaturation s'épuise.

Ensuite, si la nouvelle phase n'est pas éliminée du système, le processus se déroule de façon habituelle à la surface de séparation. Si la phase qui se forme se dégage du système, comme lors de l'ébullition d'un liquide, le système doit de nouveau atteindre une certaine sursaturation pour que les germes de la nouvelle phase puissent apparaître de nouveau, le processus se déroulera tumultueusement jusqu'à ce que la sursaturation soit épuisée, et ainsi de suite.

Ces processus périodiques ont une cinétique particulière. Un exemple peut en être constitué par l'ébullition périodique d'un liquide qu'on observe lors d'un échauffement prolongé.

On connaît d'autres processus, physiques ou chimiques, qui se déroulent avec des élévations périodiques de la vitesse. Il en existe certains où il se produit non pas une élimination de la nouvelle phase mais un déplacement de la zone d'interaction, les germes de la nouvelle phase restant à la même place.

La vitesse des processus liés à la formation d'une nouvelle phase tombe fortement lorsque la température baisse. Ainsi, lors d'une surfusion suffisante, la vitesse de cristallisation peut être pratiquement réduite à 0; c'est ainsi qu'on amène certains liquides à l'état vitreux.

§ 201. La catalyse. Notions fondamentales. On appelle *catalyse le phénomène de modification de la vitesse d'une réaction ou d'excitation de cette dernière qui se produit sous l'influence de certaines substances, appelées catalyseurs, qui, tout en participant au processus, ne sont pas chimiquement altérées à la fin de la réaction.* On sait que l'action des catalyseurs peut être très intense et que les vitesses

des réactions peuvent être multipliées par plusieurs millions sous leur influence, tant dans un sens que dans l'autre. Les catalyseurs peuvent exciter des réactions qui ne se dérouleraient pas sans eux dans les conditions données. On convient de dire qu'une catalyse est *positive* lorsque le catalyseur augmente la vitesse de réaction et qu'elle est *négative* quand le catalyseur abaisse cette vitesse. L'influence ralentissante des catalyseurs négatifs s'explique souvent par le fait qu'ils abaissent l'activité d'un catalyseur positif en contrariant son action. Par la suite, nous considérerons surtout la catalyse positive que nous appellerons *catalyse* tout court. Les réactions qui sont catalytiquement accélérées par leurs propres produits sont dites *autocatalytiques* (ou spontanément accélérées). La vitesse de ces réactions augmente avec le temps.

On réunit sous le terme de catalyse des phénomènes souvent très différents par le mécanisme d'action des catalyseurs.

Ainsi, dans les réactions en chaîne, les catalyseurs positifs peuvent faciliter l'apparition des chaînes (rappelons l'action des vapeurs du sodium métallique sur un mélange de chlore et d'hydrogène). Les catalyseurs négatifs, en revanche, rompent les chaînes. Telle est l'action des produits de la décomposition du plomb-tétraéthyle ou du fer-carbonyle, qu'on ajoute aux essences auto pour éviter les explosions prématurées dans les cylindres des moteurs.

Dans certaines autres réactions, le catalyseur peut former avec l'une des substances réagissantes un composé intermédiaire qui permettra d'obtenir plus facilement (avec une énergie d'activation moindre) les mêmes produits finaux. Supposons par exemple que dans la réaction

$$A + B = AB \qquad (a)$$

un catalyseur K puisse, par interaction avec A, former le composé intermédiaire AK :

$$A + K = AK \qquad (b)$$

Le composé AK peut réagir avec B pour former AB en dégageant K à l'état libre suivant la réaction

$$AK + B = AB + K \qquad (c)$$

Si l'énergie d'activation des réactions (b) et (c) est sensiblement inférieure à celle de la réaction (a), l'interaction se produit plus vite par l'intermédiaire du composé AK et K se conduit comme un catalyseur positif de la réaction (a). Il est vrai, pour tous les processus catalytiques, que les *catalyseurs peuvent exciter une réaction ou modifier sa vitesse, mais qu'ils sont sans effet sur la limite de son déroulement dans les conditions considérées, c'est-à-dire qu'ils ne modifient pas l'état d'équilibre du système réactionnel et se bornent à facili-*

ter ou à entraver son établissement *. Les catalyseurs influent toujours sur l'énergie d'activation de la réaction (ils l'abaissent quand la catalyse est positive).

Le *Tableau 52* donne, pour quelques réactions, les valeurs de la diminution de l'énergie d'activation, due aux catalyseurs.

Tableau 52

Abaissement de l'énergie d'activation E^* (kcal/mole) dans la catalyse

Réaction	Catalyseur	E^*	
		sans catalyseur	en présence d'un catalyseur
Décomposition de l'ammoniac	W	70 800	39 000
Décomposition de l'oxyde nitrique	Pt	58 500	32 500
Décomposition du saccharose dans la solution d'acide chlorhydrique	Invertase (enzyme)	25 600	9 400

On divise les réactions catalytiques en réactions de *catalyse homogène* et en réactions de *catalyse hétérogène*. Les premières sont celles dans lesquelles les catalyseurs constituent un mélange homogène, gazeux ou liquide, avec les réactifs; la catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme de phase indépendante, si bien que l'interaction se produit à sa surface.

§ 202. La catalyse homogène. L'oxydation du dioxyde de soufre (ou plus exactement de l'acide sulfureux) par les oxydes d'azote employés comme catalyseurs dans la production de l'acide sulfurique (procédé des chambres de plomb, procédé des tours), constitue un exemple bien connu de réaction de catalyse homogène en phase gazeuse. Dans ce processus, l'oxydation de SO_2 est effectuée par le dioxyde d'azote qui est réduit en NO, puis se transforme à nouveau en NO_2, en s'oxydant au contact de l'oxygène atmosphérique. Certaines réactions de ce processus peuvent être interprétées

* Lorsque la concentration du catalyseur est grande, la modification de la composition du système (et non l'action du catalyseur) peut déplacer l'équilibre. Par suite d'une unification insuffisante de la terminologie, on fait parfois entrer dans les phénomènes de catalyse le déplacement de l'équilibre dû à l'action d'un solvant ou à la variation de la surface d'une phase.

différemment, mais il est indéniable que le catalyseur forme des composés intermédiaires à partir desquels il se régénère complètement par la suite.

La catalyse homogène en solution s'explique le plus souvent par l'action des ions hydrogène ou hydroxyle. L'action catalytique des acides a été établie, en 1811, par K. Kirchhoff. L'inversion du sucre, la saponification des esters, la décomposition des amides et des acétals par hydrolyse et beaucoup d'autres réactions en solution sont accélérées sous l'action des ions hydrogène; en outre, leur vitesse s'accroît proportionnellement, ou peu s'en faut, à l'élévation de la concentration. Dans les réactions de catalyse homogène s'effectuant en solution, il se forme souvent des composés intermédiaires. Ainsi, N. Kobozev a établi que les ions $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, qui catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène, forment avec ce dernier des composés intermédiaires qui se dissocient en dégageant de l'oxygène; la cinétique de la réaction globale est déterminée par ce dernier processus.

De nombreux processus de fermentation catalytique jouent un rôle important et particulier. Les catalyseurs (enzymes) sont en l'occurrence les substances organiques complexes qui appartiennent généralement aux protéines à masse moléculaire élevée. Les enzymes se forment dans les organismes animaux ou végétaux et possèdent une grande activité catalytique. Chaque enzyme accélère une réaction quelconque ou un groupe des transformations chimiques. La fermentation catalytique joue un grand rôle dans l'activité vitale des organismes, elle trouve de vastes applications dans l'industrie et dans la vie de tous les jours, surtout lors du traitement des produits alimentaires (panification, vinification et beaucoup d'autres). Le rôle principal revient ici à la fermentation même, c'est-à-dire au changement de composition chimique de la substance par suite de l'activité vitale de certains microorganismes, par exemple levure, moisissures ou bactéries correspondantes. Dans ces cas, des enzymes élaborées par ces microorganismes sont des initiateurs actifs. Les enzymes maintiennent leur activité et leur capacité d'agir même en dehors de ces microorganismes.

La fermentation est utilisée dans la vinification. L'alcool éthylique est obtenu à partir des hexoses $C_6H_{12}O_6$ (dextrose et levulose) à la suite d'une série de réactions successives, accélérées par de diverses enzymes contenues dans les levures.

Au total, ces réactions peuvent être exprimées par l'équation suivante:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

On obtient des hexoses à partir des substances riches en amidon ou en sucre (pommes de terre, raisin, etc.).

A l'aide d'autres microorganismes, on réalise de façon analogue la fermentation lactique ou acétocitrique, ou bien on obtient à la fois l'acétone et l'alcool butylique.

Dans la plupart de processus étudiés, l'enzyme E forme un composé intermédiaire avec la substance initiale (substrat) pour pouvoir exercer son action catalytique:

$$S + E \rightleftarrows SE$$

Ensuite, ce composé donne naissance au produit final P avec le dégagement de l'enzyme. Cela se passe soit à la suite de la transformation monomoléculaire

$$SE \longrightarrow P + E$$

soit lors de l'interaction du composé avec une autre molécule de substrat. Il faut tenir compte du fait que la masse moléculaire de l'enzyme peut dépasser de mille fois la masse moléculaire du substrat.

§ 203. La catalyse hétérogène. On appelle *réactions de catalyse hétérogène les réactions dans lesquelles le catalyseur constitue une phase indépendante.*

De nos jours, la catalyse hétérogène a de très larges applications tant dans l'industrie qu'en laboratoire.

La possibilité de modifier dans de grandes limites la vitesse de réaction (on aspire surtout à l'augmenter) est très précieuse pour toutes les applications pratiques. La majeure partie des produits de l'industrie chimique et des branches connexes est obtenue par la catalyse hétérogène (en général gazeuse). La catalyse hétérogène en phase liquide présente, elle aussi, de l'intérêt, par exemple lors de l'hydrogénation des huiles.

Dans tous les processus de catalyse hétérogène, la réaction se déroule sur la *surface même du catalyseur*. Cela veut dire que les *dimensions et les propriétés de la surface, la composition chimique de la couche superficielle, sa structure et son état ont une influence fondamentale sur l'activité du catalyseur.*

La non-homogénéité de la surface d'un adsorbant donné explique les différences d'intensité des processus d'adsorption d'une région de la surface à l'autre. L'activité catalytique d'un matériau est, en général, liée à l'adsorption des réactifs sur les domaines de la surface, qui sont actifs pour le processus donné ; aussi l'existence de ces zones actives (*centres actifs*) a-t-elle une importance déterminante. Sous ce rapport, notons l'importance non seulement de l'adsorption des molécules des produits initiaux mais aussi celle de la désorption des molécules formées, des produits de réaction. Un matériau ne sera pas un catalyseur actif si la structure et l'état de sa surface ne présentent pas de centre actif, même si cette surface est très étendue. Par suite, la méthode de préparation dont dépendent la composition, la structure et l'état de la surface du catalyseur a une importance aussi grande que la composition chimique de ce dernier. Ainsi, l'oxyde d'aluminium actif, spécialement préparé, catalyse bien la réaction d'obtention de l'éthylène par déshydratation de l'alcool éthylique. La préparation de cet oxyde d'aluminium nécessite des précautions scrupuleuses, sinon ce produit est inerte ou peu actif, sa composition chimique restant la même.

Les catalyseurs manifestent souvent le caractère hautement spécifique de leur action. La *spécificité* de l'action catalytique signifie

que, dans de nombreux cas, les catalyseurs augmentent de façon sélective la vitesse d'une réaction, sans modifier sensiblement celle des autres réactions possibles pour les mêmes substances initiales. Ainsi, à la suite de la déshydratation de l'alcool éthylique, divers produits peuvent se former suivant la nature du catalyseur et les conditions de la réaction:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \quad \text{(a)}$$

$$2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O \quad \text{(b)}$$

En utilisant l'oxyde d'aluminium comme catalyseur, on peut effectuer la première réaction; si on emploie de l'acide phosphorique, c'est la deuxième réaction qui a lieu, la température étant quelque peu modifiée. En outre, les vapeurs d'alcool forment de l'acétaldéhyde en traversant un catalyseur de cuivre ou de nickel:

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \quad \text{(c)}$$

Il existe aussi des catalyseurs qui n'ont pas cette spécificité. Ainsi, Ni, Pd et Pt catalysent différentes réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.

L'altération de la disposition régulière des particules de la couche superficielle, provoquée par l'addition de certains atomes ou molécules étrangers, favorise l'activité du catalyseur. L'expérience montre que l'introduction dans le catalyseur de certaines impuretés dépourvues de propriétés catalytiques intensifie l'activité du catalyseur. Ces impuretés sont appelées *promoteurs*. Leur action s'exerce surtout sur la structure de la surface du catalyseur. En général, on introduit le promoteur quand le catalyseur n'est pas encore prêt.

§ 204. Théorie de la catalyse hétérogène. La théorie de la catalyse hétérogène s'est développée surtout à partir de l'idée selon laquelle une réaction doit comprendre la formation de composés intermédiaires superficiels peu stables.

On peut considérer un *processus catalytique comme une somme d'étapes successives de la formation de ces composés et de leur destruction avec le dégagement des produits de réaction.* Les composés de surface se forment à la suite de l'interaction chimique des molécules des substances réagissantes avec les atomes (ou les ions) de la couche superficielle du catalyseur; ces derniers restent liés aux autres atomes (ou ions) du réseau cristallin. Seuls des composés qui se forment et se décomposent facilement lors de l'interaction ultérieure peuvent intervenir dans une catalyse.

En général, un catalyseur a la propriété de former des composés de surface avec les substances avec lesquelles il peut entrer en interaction chimique (même dans d'autres conditions) pour fournir des

composés ordinaires (non superficiels). Toutefois, les conditions thermodynamiques et cinétiques dans lesquelles se forment et se décomposent les composés superficiels et donc leur domaine d'existence peuvent être sensiblement différents des conditions et du domaine d'existence des composés ordinaires correspondants.

Le savant soviétique N. Zélinski fut le premier à considérer les centres actifs de la surface du catalyseur comme des formations complexes constituées de plusieurs atomes et telles que la déformation des liaisons dans la molécule qui réagit soit due non pas à un mais à plusieurs atomes constituant le centre actif de la surface du catalyseur.

La théorie de la catalyse par déformation a été développée en même temps par Bodenstein et d'autres savants. Taylor (1925) a énoncé l'hypothèse suivant laquelle les centres actifs sont constitués par les atomes disposés aux sommets des pointes et des angles des cristaux du catalyseur et qui, par suite, ne sont pas saturés.

Sans suivre le développement des théories de la catalyse, arrêtons-nous à quelques-unes d'elles.

La *théorie des multiplets*, élaborée en 1929 par le savant soviétique A. Balandine, repose sur le principe d'une correspondance structurelle entre la disposition des atomes à la surface du catalyseur et dans la molécule réagissante, ainsi que sur une équivalence énergétique des liaisons. Ainsi, la théorie étudie non pas l'interaction d'une molécule en entier avec la surface du catalyseur, mais celle des atomes ou des groupes d'atomes contenus dans les molécules des substances réagissantes avec les atomes ou les ions de la couche superficielle du catalyseur.

Les *multiplets* sont de petits domaines de la surface du catalyseur, constitués de quelques atomes (ou ions) disposés régulièrement et de façon correspondant à la structure du réseau cristallin du catalyseur. L'activité catalytique se manifeste dans les cas où la disposition de ces atomes ou de ces ions de la surface du catalyseur coïncide du point de vue géométrique avec celle des atomes des molécules des réactifs. Lorsqu'une telle molécule est adsorbée, ses atomes voient leurs liaisons s'affaiblir sous l'influence des atomes ou des ions correspondants de la surface du catalyseur qui se combinent partiellement avec eux. Suivant la nature des atomes ou des ions de la couche superficielle, leurs distances et leurs dispositions géométriques, certaines liaisons seront affaiblies plutôt que d'autres. Ceci explique la spécificité de l'action des catalyseurs.

Lors de l'hydrogénation de l'éthylène sur la surface d'un catalyseur de nickel, les atomes de carbone peuvent se lier avec deux atomes de nickel dont la distance est peu différente de celle qui sépare deux atomes de carbone dans une molécule d'éthylène. Ces liaisons tiennent à ce que la liaison double des atomes de carbone

se transforme en liaison simple. L'aptitude d'un catalyseur à former ces liaisons (et donc son activité) dépend du rapport des distances entre les atomes de nickel de la couche superficielle et entre les atomes de carbone dans la molécule. La fig. 157 représente le schéma de l'adsorption d'une molécule d'éthylène sur un multiplet.

Par leur forte influence sur la structure de la couche superficielle du catalyseur, les promoteurs modifient la disposition géométrique des atomes de la couche superficielle et l'activité catalytique du catalyseur. Dans d'autres cas, leurs atomes peuvent entrer dans la composition des multiplets.

Tout récemment, A. Balandine a développé la théorie des multiplets en révélant le rôle particulier de l'équivalence énergétique

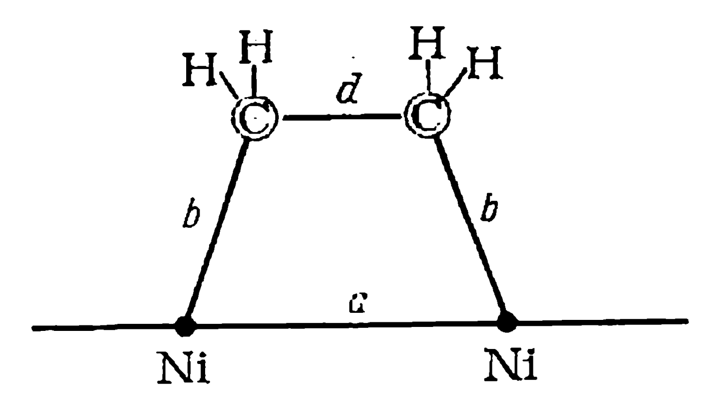


Fig. 157. Adsorption d'une molécule d'éthylène sur un multiplet

des liaisons entre les atomes des molécules des substances réagissantes et des liaisons entre ces atomes et le catalyseur. Il a montré qu'une attraction trop forte des atomes réagissants par le catalyseur était aussi néfaste pour la catalyse qu'une attraction trop faible.

Parallèlement à celles que nous venons de citer, d'autres théories de la catalyse hétérogène se sont développées: la théorie électrono-chimique, la théorie des réactions en chaîne, etc. Dans les travaux les plus récents, le mécanisme de l'action de certains catalyseurs semi-conducteurs et métalliques est étudié à la lumière des échanges possibles d'électrons entre les différents niveaux énergétiques de surface, correspondant aux différents états des catalyseurs.

Certains catalyseurs semi-conducteurs (§ 55*) jouent un rôle important dans les réactions d'oxydo-réduction. De plus, il existe une relation théoriquement fondée entre leur action catalytique et leurs propriétés électroniques et physiques (niveaux énergétiques et travail de sortie de l'électron). Ainsi S. Pchéjetsky et I. Miasnikov ont démontré qu'il y a bien une liaison entre la conductibilité électrique de l'oxyde de zinc et son activité catalytique dans la réaction de déshydrogénation de l'alcool isopropylique avec formation de l'acétone. On note la même chose en observant l'action de la température et

en comparant les résultats de la réaction sous atmosphère d'azote avec ceux qu'on obtient en ajoutant à l'azote 0,4 % d'oxygène réduisant sensiblement la conductibilité électrique et l'activité catalytique de l'oxyde de zinc dans le processus donné.

La déshydrogénation de l'alcool isopropylique à l'aide de l'oxyde de zinc comprend, d'après F. Volkenstein, les étapes suivantes. L'interaction d'une molécule d'alcool avec la valence libre de la surface mène à la chimisorption du radical $(CH_3)_2CHO$ et de l'atome d'hydrogène. Ce dernier s'allie à l'atome d'hydrogène de l'atome secondaire de carbone. Après la désorption le radical nouvellement constitué CH_3COCH_3 forme une molécule d'acétone. Il est aisé de constater que la variation de la température, l'introduction de l'oxygène ou d'autres actions changeant la concentration d'électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur doivent, en même temps, changer la conductibilité électrique et l'activité catalytique de ce dernier.

Le recours à la mécanique quantique dans l'étude des processus de chimisorption des molécules gazeuses sur la surface des catalyseurs semi-conducteurs (§ 149) permet de prouver que les dopages aux donneurs ou aux accepteurs, tout en agissant sur les rapports entre les niveaux énergétiques des électrons et des trous dans le cristal, modifient l'action catalytique du catalyseur semi-conducteur donné. En partant de ces rapports, on peut expliquer les règles régissant l'action promotrice ou empoisonnante de certaines impuretés, ainsi que leur influence sur le caractère électif de l'action catalytique.

Un point de vue unitaire est loin d'être atteint dans la théorie de la catalyse hétérogène, et ceci même en ce qui concerne les questions fondamentales. Cela est dû, d'une part, à l'insuffisance de nos connaissances et, d'autre part, c'est la conséquence de la grande variété des réactions catalytiques et des catalyseurs. Il est hors de doute que dans des groupes divers de réactions, dans des conditions diverses, différents aspects du phénomène acquièrent l'importance fondamentale.

§ 205. La catalyse hétérogène dans l'industrie. La catalyse hétérogène est un puissant moyen d'action sur les processus chimiques. Elle permet d'intensifier les processus industriels, d'utiliser des matériaux naturels plus accessibles et bon marché, d'obtenir de nouvelles substances ayant un diapason de propriétés désirées. De nos jours, la catalyse hétérogène en phase gazeuse est d'une large application dans la production.

La catalyse hétérogène est à la base de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, de la synthèse de l'ammoniac et de la production de l'acide nitrique à partir de ce dernier.

Les applications de la catalyse hétérogène dans la fabrication des composés organiques sont très variées. Ainsi, la synthèse directe de l'alcool méthylique à partir de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone est réalisée par cette méthode. L'oxydation de l'alcool méthylique sur un catalyseur de cuivre ou sur d'autres catalyseurs fournit le formaldéhyde indispensable à l'élaboration de certaines matières plastiques. Les oxydes de carbone et l'hydrogène obtenus à partir du charbon, de l'eau et de l'air sont à la base des substances

organiques liquides, proches par leurs propriétés des benzines et utilisables comme carburants. Cela permet de fabriquer des carburants à partir des charbons minéraux et de résoudre ainsi le problème de la liquéfaction de la houille, problème crucial pour les pays et les régions dépourvus de gisements de pétrole.

L'application de la catalyse hétérogène s'est révélée particulièrement efficace dans le craquage, c'est-à-dire lors de la transformation des fractions lourdes du pétrole en *essences légères*. La catalyse hétérogène est employée pour obtenir les différents composés organiques à partir des hydrocarbures du pétrole, du gaz naturel ou industriel, dans l'hydrogénation des huiles (moyen d'obtenir une graisse alimentaire solide à partir d'une huile végétale), etc.

Tous ces procédés permettent d'obtenir des produits précieux à partir d'une matière première accessible et peu coûteuse; aussi ils se sont rapidement répandus. Le problème de l'oxydation catalytique des hydrocarbures du pétrole, qui permettrait de fabriquer divers alcools, acides et autres composés contenant de l'oxygène, est à l'ordre du jour.

L'un des problèmes les plus aigus de la théorie de la catalyse hétérogène est celui de l'élaboration d'une méthode scientifique de choix des catalyseurs possédant certaines propriétés données.

§ 206*. Les réactions photochimiques. Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont dites réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler *photochimiques toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques: lumière visible, rayons ultraviolets ou, plus rarement, infrarouges.* Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides.

Les réactions photochimiques sont très diverses. Cette catégorie comprend les réactions de photosynthèse des glucides qui ont lieu dans les plantes sous l'influence de la lumière solaire, les réactions qui sont à la base du processus photographique, les phénomènes de luminescence, la décoloration des teintures, etc.

Le caractère chimique de ces réactions est très varié. La lumière peut déclencher les réactions de synthèse (phosgène, chlorure d'hydrogène), de décomposition (H_2O_2), d'oxydation, etc.

Déjà en 1817, Th. Grotthus avait établi que seule la lumière absorbée par le système réactif avait une activité chimique. K. Timiriazev avait montré, en 1875, que la quantité de substance formée dans une réaction photochimique donnée était proportionnelle à la quantité d'énergie lumineuse absorbée. P. Lazarev soumit cette règle à de multiples études (1907-1910) qui confirmèrent que la quantité de substance décomposée était bien proportionnelle à la quantité d'énergie absorbée. Par la suite, la théorie des réactions photochimiques s'est développée dans le cadre de la théorie quantique de la lumière.

L'action photochimique de la lumière tient à ce que les quanta de lumière absorbés excitent les atomes ou les molécules de la substance réagissante; leur énergie interne s'en trouve augmentée, et particulièrement sous la forme qui détermine la réaction donnée (dans certains cas, cette énergie provoque la dissociation des molécules).

On peut diviser les réactions photochimiques en deux groupes.

1. Les réactions qui peuvent se dérouler spontanément du point de vue thermodynamique, dans les conditions considérées, sans l'intervention de la lumière, comme la réaction $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Dans ces cas, la lumière ne fait qu'exciter la réaction en aidant à surmonter (ou à abaisser) son énergie d'activation élevée. Parfois ces réactions sont dites *photocatalytiques*. B

2. Les réactions qui ne peuvent s'effectuer spontanément, du point de vue thermodynamique, dans les conditions considérées; leur accomplissement exige un emprunt d'énergie extérieure. Nous leur fournissons cette énergie sous forme d'oscillations électromagnétiques. Pour ces réactions, les quantités de substance ayant réagi sont directement proportionnelles à l'énergie absorbée, en accord avec la loi de l'équivalence photochimique.

Parmi les réactions photochimiques de cette espèce, les réactions de *photosynthèse* dont les plantes sont le siège * sont les plus importantes. Une étude méticuleuse de ce phénomène a autorisé Timiriazev à affirmer que la synthèse des glucides à partir du gaz carbonique et de l'eau s'effectue dans les plantes grâce à l'énergie de la lumière solaire qu'elles absorbent et que la loi de la conservation de l'énergie s'applique parfaitement à ce phénomène. Les travaux de Timiriazev ont porté un coup fatal aux théories idéalistes suivant lesquelles cette synthèse se produisait sous l'action d'une « force vitale ».

La relation entre la quantité d'énergie absorbée et la quantité de substance ayant réagi est exprimée par la *loi de l'équivalence photochimique*, déduite par des considérations thermodynamiques (Einstein, 1912) ; elle est l'expression de la loi de la conservation de l'énergie appliquée aux processus considérés. D'après cette loi, *chaque molécule qui réagit sous l'action de la lumière absorbe un quantum de la radiation qui provoque la réaction*. Par conséquent, la quantité d'énergie E absorbée par une mole est déterminée par l'équation

$$E = N_0 h\nu = \frac{N_0 hc}{\lambda} \qquad \text{(XIV, 33)}$$

où N_0 est le nombre d'Avogadro ;
ν la fréquence de l'oscillation en s^{-1} ;
λ la longueur d'onde en cm ;
c la vitesse de la lumière en $cm \cdot s^{-1}$.

Ainsi, la *quantité d'énergie absorbée par une molécule dépend de la longueur d'onde des oscillations électromagnétiques* ; *elle lui est inversement proportionnelle*. Les oscillations dont les longueurs d'onde sont les plus courtes portent les plus grandes énergies et leur activité chimique est la plus intense. Dans le spectre visible, les rayons violets ($\lambda \approx 4\,000$ Å) sont les plus actifs ; dans leur cas, $E = 71$ kcal/mole (ou kcal/atome-g). La lumière rouge ($\lambda \approx 7\,500$ Å) est la moins active. Dans son cas, $E \approx 38$ kcal/mole. C'est pourquoi, il est possible de développer à la lumière rouge les pellicules ou les papiers photographiques peu sensibles (ou, plus exactement, non sensibilisés).

La faculté des sels d'argent halogénés de se décomposer sous l'action de la lumière en dégageant de l'argent métallique est à la base des processus photographiques.

La couche photosensible d'une pellicule (d'un papier photographique) est constituée, pour l'essentiel, d'une émulsion de bromure d'argent dans de la gélatine. Plus le degré de dispersion du bromure d'argent est élevé, c'est-à-dire plus les particules de l'émulsion sont fines, plus son activité chimique (§ 140) et donc la sensibilité de la pellicule sont élevées. Dans cet état de haute dispersion, le bromure d'argent se décompose facilement sous l'action de la lumière ; la quantité de sel décomposé, et donc la quantité d'argent métallique dégagé,

* Ces réactions sont fortement endothermiques; elles s'accompagnent d'une augmentation de l'énergie de Gibbs ($\Delta G > 0$). Elles ne peuvent se dérouler spontanément sans lumière.

dépend de la longueur d'onde des rayons incidents ; elle est d'autant plus grande que la lumière est intense et que l'exposition se prolonge *.

En photographie, on se contente d'une très courte exposition, réalisant ainsi une « image latente »: la quantité d'argent dégagée est encore si petite que l'aspect extérieur de l'émulsion n'est pas modifié. Cependant, ces minuscules particules d'argent constituent les germes de la nouvelle phase qui facilite la décomposition ultérieure du bromure d'argent sous l'action des réducteurs lors du développement (§§ 140 et 200). Les régions de la couche qui ont été fortement éclairées contiennent une plus grande quantité d'argent sur l'image latente. Lors du développement, l'argent s'y dégage plus vite, si bien que l'image visible apparaît (en négatif). A ce moment, on interrompt le développement et l'on enlève le restant non décomposé de bromure d'argent à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium (hyposulfite). On recommence l'opération pour obtenir l'image positive.

L'intérêt des réactions photochimiques n'est pas du tout épuisé par les réactions que nous venons de considérer. Tout un ensemble de réactions photochimiques est utilisé dans l'industrie chimique. Un problème intéressant pour l'avenir est celui de la possibilité d'une application technique des réactions photochimiques à la production de l'énergie à partir des rayons solaires.

---

* En ajoutant à l'émulsion divers produits (sensibilisateurs), il est possible d'accroître la sensibilité de l'émulsion par rapport à telle ou telle radiation du spectre.

CHAPITRE XV

L'ÉTAT COLLOÏDAL

§ 207. Introduction. Certains phénomènes liés à l'état colloïdal sont connus depuis longtemps. Déjà en 1751, Mikhaïl Lomonossov indiquait, dans ses écrits consacrés à la chimie physique, que la coagulation était la transformation d'un liquide fluide en un liquide épais et d'un liquide épais en un corps solide tendre, qui se produisait sans évaporation sensible. Il citait l'exemple des œufs durs et du lait caillé. La première partie de son ouvrage l'« Expérience de la chimie physique » contient des observations sur la coagulation des solutions.

En 1797, A. Moussine-Pouchkine obtint et décrivit, pour la première fois, un sol de mercure métallique.

En 1807, F. Reuss a découvert le phénomène qu'on appelle de nos jours *électrophorèse* en étudiant l'action du courant électrique sur les particules en suspension dans l'eau.

Au milieu du siècle dernier, Thomas Graham remarqua, en étudiant la solubilité, que certaines substances insolubles dans l'eau (au sens usuel de ce terme) pouvaient constituer des solutions apparemment homogènes dans des conditions déterminées. De telles solutions se distinguent fondamentalement des solutions usuelles par de nombreuses propriétés. Ainsi, leurs solutés ne traversent pas des membranes naturelles ou artificielles (parchemin végétal, cellophane, collodion, etc.) qui sont facilement franchies par le solvant et le soluté des solutions ordinaires. A la suite des études de ce phénomène, on arriva à la conclusion que les substances qui traversaient ces membranes avaient la faculté de cristalliser à partir de la solution, tandis que les substances qui en étaient arrêtées n'avaient pas cette propriété. Sur proposition de Graham, les premières furent appelées *cristalloïdes* et les secondes *colloïdes* d'après le mot grec « kolla », la colle faisant partie des substances de cette catégorie. Les premières constituent en se dissolvant des *solutions vraies*, les secondes des *solutions colloïdales.*

F. Chvédov a montré, en 1889, l'existence d'une structure spatiale dans les solutions aqueuses diluées de gélatine.

Par la suite (dans les travaux de von Weimarn et d'autres), il fut établi que la division en substances colloïdales et cristalloïdes était conventionnelle, car la majorité des substances pouvaient exister sous forme colloïdale et sous forme cristalloïde, suivant les

conditions de leur formation ou de leur dégagement. Ainsi, le sel de cuisine, cristalloïde typique dans les conditions usuelles, forme dans le benzène une solution colloïdale, tandis que le savon, qui constitue une solution colloïdale dans l'eau, manifeste des propriétés de cristalloïde dans l'alcool. Voilà pourquoi, lorsque nous parlons de *colloïdes*, nous sous-entendons maintenant *non une classe déterminée de substances mais un état particulier de la matière* possédant tout un ensemble de propriétés caractéristiques.

Les systèmes dans lesquels une seule substance est répartie au sein d'une autre sous forme de très petites particules, sont appelés *systèmes dispersés*. Ces systèmes comprennent deux ou un plus grand nombre de phases : l'ensemble des particules fines qui constituent la *phase dispersée* et la substance qui l'entoure, appelée *milieu de dispersion*. Par conséquent, tous les systèmes dispersés sont hétérogènes. Le terme de *degré de dispersion* détermine le degré de pulvérisation de la substance constituant la phase dispersée. Les systèmes hautement dispersés sont ceux dont les particules ont de très petites dimensions.

Les *systèmes colloïdaux* * sont une espèce particulière des systèmes dispersés. Ils comprennent des systèmes dont les dimensions des particules vont de 10 à 2 000 Å. Ainsi, les systèmes colloïdaux se situent, par les dimensions de leurs particules, entre les systèmes peu dispersés et les systèmes moléculairement dispersés, c'est-à-dire les solutions vraies (dans ces dernières le soluté se trouve sous forme de molécules ou d'ions isolés). Les microscopes usuels sont impuissants à distinguer les particules des systèmes colloïdaux. Ainsi, les systèmes colloïdaux sont hétérogènes (ou plus exactement *micro-hétérogènes*), car les particules de la phase dispersée constituent une phase indépendante ayant une certaine surface qui la sépare du milieu dispersant. Par suite de la faible dimension des particules, leur surface totale est très grande dans les systèmes colloïdaux ; elle représente des dizaines, des centaines ou des milliers de mètres carrés par gramme de phase dispersée, ce qui explique les propriétés particulières des systèmes colloïdaux.

Comme nous l'avons vu au Chapitre XI, la substance de la couche superficielle jouit de propriétés quelque peu différentes de celles des couches internes. Lorsque la surface d'une substance est relativement petite, les particularités des propriétés de ses couches superficielles ont une faible influence sur les autres propriétés. En revanche, lorsque la substance possède une surface fortement étendue, en particulier dans l'état colloïdal (modification quantitative). les phénomènes de surface prennent une grande importance. Un

* Les systèmes colloïdaux sont aussi appelés *colloïdes*. Par ailleurs, ce terme désigne quelquefois la phase dispersée d'un système colloïdal.

développement important de la surface fait apparaître de nouvelles qualités propres aux systèmes colloïdaux et qui obligent à considérer ces derniers comme des états particuliers des substances (modification qualitative). La valeur importante de la surface explique, en particulier, la forte intensité des processus d'adsorption, caractéristique des systèmes colloïdaux.

Les systèmes moins dispersés ont aussi des particules à la surface totale très élevée, quoique moindre que dans le cas des systèmes colloïdaux. Aussi ils se rapprochent de ces derniers par de nombreuses propriétés.

Dans tous les systèmes dispersés, les particules ne sont pas, en général, de même dimension ; on rencontre toujours des particules

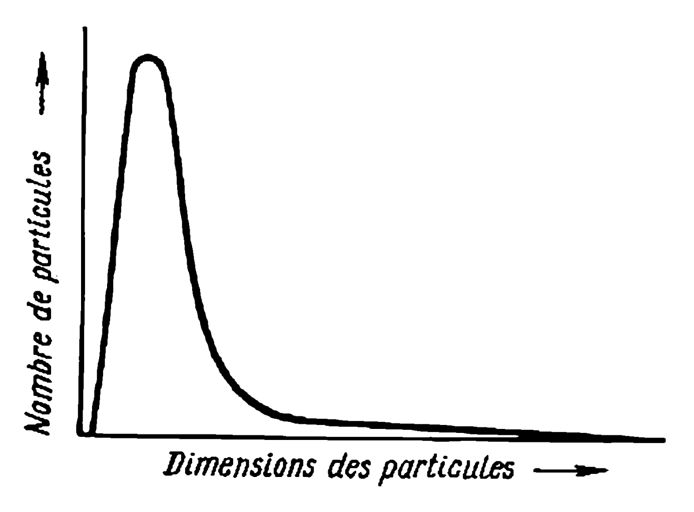


Fig. 158. Courbe de répartition des particules de carbonate de calcium suivant leurs dimensions (d'après les déterminations microscopiques)

plus grandes ou plus petites, mais la majorité possède une certaine dimension optimale. La répartition des particules suivant leurs dimensions est habituellement représentée par des courbes (fig. 158) qui sont analogues aux courbes de distribution des molécules d'un gaz suivant les vitesses.

Il convient de remarquer que les déterminations de la dimension moyenne des particules sont, dans une certaine mesure, conventionnelles, car elles ne sont généralement pas de forme sphérique, si bien que leurs dimensions peuvent différer sensiblement selon les directions.

§ 208. Différentes espèces de systèmes colloïdaux. Les systèmes colloïdaux sont extrêmement divers. Ils sont largement répandus dans la nature, on les utilise dans de nombreux procédés industriels. Beaucoup de produits naturels, comme le lait, le sang, le blanc d'œuf, de nombreux tissus des organismes animaux ou végétaux entrent dans la catégorie des systèmes colloïdaux. On peut leur

rattacher encore les nuages, le brouillard atmosphérique, la fumée volcanique et de nombreuses eaux naturelles. On rencontre souvent des systèmes colloïdaux dans le monde minéral. Les opales, les jaspes, les agates et tout un ensemble d'autres minéraux constituent des systèmes colloïdaux solides. Les systèmes dispersés comprennent encore les argiles et des autres roches sédimentaires et volcaniques. La coloration de nombreux minéraux et roches est determinée par les impuretés qu'ils contiennent dans un état dispersé. Les systèmes colloïdaux jouent un rôle très important dans la formation de la structure du sol et de ses propriétés absorbantes.

Dans les branches les plus diverses de l'industrie, on rencontre, à divers stades de la transformation des matériaux, des systèmes colloïdaux ou bien un peu moins dispersés. C'est ce qui se produit dans l'industrie de transformation de pétrole, dans la métallurgie, dans de nombreuses productions de l'industrie chimique lourde, etc. Dans la construction, le ciment et certains autres liants passent par un état colloïdal lors de leur solidification. Les systèmes colloïdaux et ceux qui s'en rapprochent sont particulièrement importants dans l'industrie alimentaire et textile, dans la tannerie, la savonnerie et dans la production des résines.

Suivant l'état d'agrégation, les systèmes dispersés sont liquides (lait), solides (certains minéraux) ou gazeux (brouillard atmosphérique). Par ailleurs, les systèmes colloïdaux peuvent se trouver dans un état semi-liquide — semi-solide particulier et former des *gelées* ou des *gels*. Suivant la composition et la teneur relative en milieu de dispersion, ces produits se distinguent par leur consistance et par leur propriétés mécaniques. Ils peuvent être, par exemple, soit élastiques, soit cassants.

Les systèmes colloïdaux liquides sont aussi appelés *solutions colloïdales* ou *sols*; les *hydrosols* sont les systèmes dans lesquels l'eau constitue le milieu de dispersion. Nous nous limiterons à l'examen des sols (principalement des hydrosols) et des gels.

Suivant l'état de la phase dispersée, les sols se divisent en *suspensoïdes* (lorsque la phase dispersée est solide) et en *émulsoïdes* (si elle est liquide). On emploie aussi les termes de *suspension* et d'*émulsion*. Mais il est plus exact de désigner les systèmes colloïdaux par les premières appellations, car, pour être rigoureux, les termes de *suspension* et d'*émulsion* sont relatifs à des systèmes moins dispersés.

Les systèmes colloïdaux se distinguent tant par l'état d'agrégation du milieu dispersant que par celui de la phase dispersée. Chacun d'eux peut être solide ou liquide ou gazeux. Les systèmes dans lesquels le milieu de dispersion est une substance à l'état gazeux sont appelés *aérosols*. Suivant l'état d'agrégation de la phase dispersée, les aérosols se divisent en *fumées* (si la phase dispersée est solide) et en *brouillards* (si elle est liquide). Dans le cas contraire, lorsque

le système est constitué de bulles de gaz dispersées dans un liquide, il constitue une *mousse*.

Cependant le critère de la nature et de l'intensité des interactions des particules avec les molécules du milieu de dispersion est plus important que celui de l'état d'agrégation. De nombreuses propriétés fondamentales des systèmes colloïdaux sont, pour une large part, déterminées par ces interactions.

§ 209. Lyophilie et lyophobie des colloïdes. On appelle *lyophilie* l'aptitude des particules colloïdales à s'attacher très fortement et en grande quantité les molécules du milieu de dispersion en formant des *enveloppes de solvatation*. Dans le cas opposé, c'est-à-dire lorsque les particules ne donnent pas lieu à une forte interaction avec ces molécules, on parle de *lyophobie* du colloïde. Dans le cas particulier des solutions colloïdales aqueuses, on emploie dans le même sens les termes d'*hydrophilie* et d'*hydrophobie* *. Les divers systèmes colloïdaux peuvent avoir des degrés de lyophilie différents.

Comme les colloïdes fortement lyophobes et fortement lyophiles se distinguent nettement par de nombreuses et importantes propriétés, la division des colloïdes suivant ce critère est à la base de la classification des systèmes colloïdaux. Cependant, à l'heure actuelle, cette classification n'est déjà plus universellement admise.

Les colloïdes *lyophobes* sont des systèmes colloïdaux hétérogènes hautement dispersés. Cette catégorie comprend, le plus souvent, des systèmes constitués de substances non organiques dans un milieu dispersant aqueux. Ce sont eux qui nous intéressent le plus. Lorsque la phase dispersée se sépare, les colloïdes lyophobes typiques forment des précipités de structure pulvérulente et ne contenant pas de quantité sensible du milieu de dispersion. D'ailleurs, à côté des colloïdes lyophobes typiques, il existe des colloïdes lyophobes qui jouissent d'une certaine lyophilie, souvent assez importante. On peut citer par exemple, les hydrosols de silice (plus précisément, des acides siliciques), les sols d'hydroxyde d'aluminium, etc. Dans ces colloïdes, les particules de la phase dispersée lient une grande quantité d'eau; elles peuvent retenir une partie importante de cette dernière en se dégageant de la solution dans certaines conditions et former ainsi des produits gélatineux. Dans des conditions déterminées, ces sols arrivent même à se gélifier sans dégager l'eau, c'est-à-dire en la retenant complètement.

---

* De nos jours, les termes d'hydrophilie et d'hydrophobie sont appliqués dans un sens plus large à des systèmes non colloïdaux pour caractériser l'aptitude d'une substance à fixer l'eau. Ainsi, les matériaux que l'eau mouille sont parfois dits *hydrophiles*, par opposition aux matériaux *hydrophobes* que l'eau ne mouille pas.

En chimie colloïdale, on considère que les colloïdes lyophobes sont irréversibles et qu'ils n'ont pas de stabilité thermodynamique, ni de stabilité d'agrégation; cependant, on ne saurait comprendre le sens de ces affirmations qu'au prix d'une connaissance plus profonde de la structure interne des sols lyophobes (§ 215). Pour le moment, on peut les définir comme le contraire des colloïdes lyophiles.

On appelle *lyophiles* les colloïdes dont les particules lient les molécules du milieu de dispersion en grande quantité, comme le font, par exemple, certains savons en milieu aqueux. Auparavant, on leur rattachait aussi les solutions des composés organiques macromoléculaires (protéines, cellulose et ses éthers, caoutchouc et beaucoup de composés obtenus artificiellement). Pourtant l'étude de la structure interne et des propriétés de ces systèmes a montré que ces derniers étaient des solutions vraies, c'est-à-dire des solutions moléculaires dispersées. Ces travaux récents sont dus à Karguine, Dobry et Flory. Les écarts caractéristiques des propriétés de ces systèmes homogènes aux propriétés des autres groupes de solutions vraies s'expliquent, pour l'essentiel, par la grande différence des dimensions des particules du solvant et du soluté et par la structure de ces particules qui sont des molécules très longues et très souples (structure en chaînes). Leur dissolution est facilitée par une solvatation très intense. Grâce aux grandes dimensions des molécules, les solutions de ces substances se rapprochent, par beaucoup de leurs propriétés, des solutions colloïdales; elles forment un groupe particulier: les solutions des composés macromoléculaires. Les propriétés de ces solutions seront étudiées plus en détail au Chapitre XVII (§ 244).

§ 210. La stabilité des systèmes colloïdaux. Les systèmes colloïdaux se distinguent nettement par leurs stabilités. Certains d'entre eux se conservent longtemps sans altération; d'autres, en revanche, qui sont plus sensibles aux différentes actions, se révèlent relativement instables; les troisièmes sont difficiles à constituer, par suite d'une très faible stabilité.

Il existe deux espèces de processus pouvant aboutir à la destruction d'un système colloïdal; ils peuvent, dans certaines conditions, se dérouler spontanément.

Les processus de *première espèce* s'expliquent par le fait que les particules de la phase dispersée peuvent se dégager en se déposant ou en surnageant, suivant le rapport de la densité de ces particules à celle du milieu de dispersion. Ces processus sont réunis sous le terme général de *sédimentation*.

Les processus de *seconde espèce* correspondent au concept de *coagulation*. Il s'agit d'une augmentation de la taille des particules

de la phase dispersée à la suite de leur agglutination. Ces processus (c'est-à-dire l'agrégation d'une substance) peuvent être spontanés dans certaines conditions, car ils sont accompagnés d'une diminution de la grandeur de la surface (§ 138). Cependant, les particules de nombreux colloïdes peuvent se redisperser sous l'action de certaines substances (§ 218).

N. Peskov a introduit, en 1922, les notions de stabilité cinétique et de stabilité d'agrégation des systèmes colloïdaux, qui correspondent respectivement à la sédimentation et à la variation de la taille des particules (tout particulièrement à la coagulation).

La *stabilité cinétique* tient à ce que l'agitation thermique des particules de la phase dispersée (mouvement brownien, § 211), qui résulte des chocs contre les molécules du milieu de dispersion et des faibles dimensions des particules elles-mêmes, s'oppose au phénomène de sédimentation dans les systèmes colloïdaux. Par suite, les particules restent en suspension, même lorsque les densités du milieu de dispersion et des particules de la phase dispersée sont très différentes.

La *stabilité d'agrégation* exprime la faculté d'un système colloïdal à conserver son degré de dispersion. Elle est conditionnée (en ce qui concerne la coagulation) par l'existence d'une charge électrique et d'une enveloppe de solvatation (ou d'hydratation dans un cas particulier) chez les particules de la phase dispersée. Dans les systèmes colloïdaux relativement stables, les interactions des molécules ou des ions du milieu ambiant avec les particules de la phase dispersée dotent en général ces dernières des charges électriques diverses par leurs valeurs mais identiques par leur signe. Cela se manifeste lors de l'action d'un champ électrique constant sur un système colloïdal : toutes les particules de la phase dispersée se déplacent alors vers l'une des électrodes. Cela ne signifie pas que le système en entier est chargé. Il est neutre, puisque les charges des particules sont compensées par celles des ions de signe contraire, présents dans le milieu ambiant. Le *Tableau 53* indique les signes des charges de certains colloïdes.

Les particules acquièrent des charges de même signe puisque, le plus souvent, elles adsorbent de façon privilégiée une certaine espèce d'ions. Lorsque la valeur moyenne de la charge des particules varie, le degré de dispersion du colloïde se modifie. Une diminution de la charge provoque un grossissement. Les divers colloïdes sont sensibles dans une mesure très inégale aux variations de la charge.

Le fait que les particules soient chargées influe beaucoup sur de nombreuses propriétés des systèmes colloïdaux et, en particulier, sur leur stabilité. La charge s'oppose à leur agglutination et rend le système colloïdal plus stable. De plus, elle favorise intensément

Tableau 53

Charges électriques de quelques colloïdes

Charges positives	Charges négatives
Hydroxydes de fer, d'aluminium, de chrome Acide titanique Bleu de méthylène * Violet de méthyle *	Or, argent, platine, silice (acides siliciques) Sulfures d'arsenic, d'antimoine, de cuivre, de plomb, de cadmium Soufre Indigo *, rouge Congo *, benzopurpurine * Amidon, gomme arabique Emulsions de caoutchouc, gomme-gutte, mastic **

* Colorants.
** Le mastic est une sorte de goudron de bois.

la solvatation des particules, qui les stabilise à son tour. L'élévation de la lyophilie abaisse de façon relative le rôle de la charge des particules au profit de celui de leur solvatation.

§ 211. **Le mouvement brownien.** On appelle ainsi le mouvement des particules en suspension dans un liquide, dû aux chocs désordonnés des molécules du milieu ambiant en proie à l'agitation thermique. Si la particule est assez grosse, elle subit de toutes parts plusieurs millions de chocs par seconde, ce qui entraîne leur compensation mutuelle. Lorsque la particule est petite, le nombre de chocs qu'elle subit est beaucoup plus petit et la compensation est peu probable. Aussi une particule colloïdale, étant *très petite*, ne subit-elle jamais des chocs de même intensité et de même fréquence à partir de toutes les directions et, à chaque moment, les impulsions dans une certaine direction sont prédominantes. Dans le moment suivant, une autre direction prédomine. En définitive, la direction du mouvement d'une particule subit des variations permanentes et désordonnées.

La fig. 159 représente les chemins des particules accomplis dans des temps égaux.

Par suite, le *mouvement brownien est l'agitation thermique de très fines particules (qui, pourtant, sont beaucoup plus grosses que les molécules habituelles).*

L'étude du mouvement brownien a permis d'établir que les solutions colloïdales ne se distinguent pas fondamentalement des solutions vraies, en ce qui concerne leurs propriétés cinétiques.

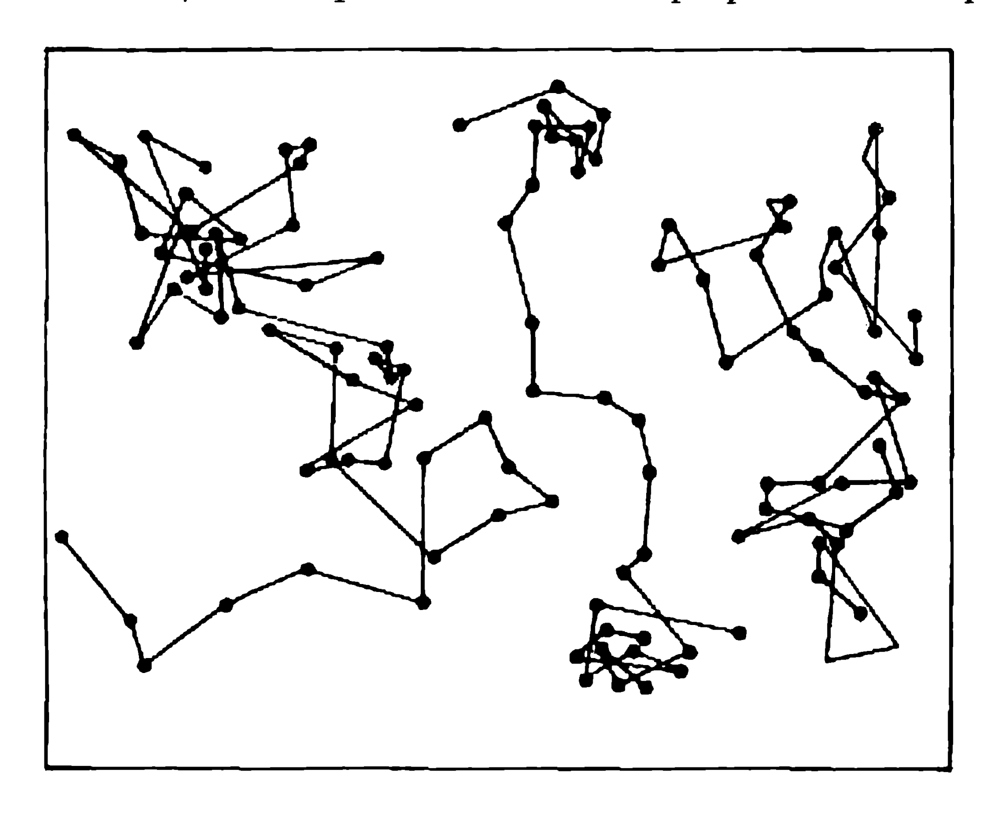


Fig. 159. Mouvement brownien

§ 212. La pression osmotique. Dans les solutions colloïdales, la pression osmotique est directement proportionnelle au nombre de particules du colloïde par unité de volume. Cependant, comme les dimensions et la masse des particules colloïdales sont de beaucoup supérieures à celles des molécules habituelles, le nombre de molécules de soluté, contenues par exemple dans une solution moléculaire dispersée à 1 %, surpasse d'un nombre de fois correspondant le nombre de particules colloïdales dans le même volume d'une solution colloïdale à 1 %. Il en résulte que la *pression osmotique des solutions colloïdales est bien plus petite que celle des solutions vraies.* Ainsi, la pression osmotique d'une solution de sucre à 1 % (la masse moléculaire du sucre est 342) est égale, à la température ambiante, à 0,725 atm, c'est-à-dire à 743 cm d'eau ; elle est égale à 10 cm d'eau dans le cas d'une solution de gélatine à 1 %, car le poids particulaire de cette dernière est de 20 000, c'est-à-dire 60 fois plus grand que la masse des molécules du sucre.

Nous arriverons à un contraste encore plus frappant si nous calculons, à l'aide de la théorie de la cinétique moléculaire, la valeur de la pression osmotique des colloïdes tels que le sol de sulfure d'arsenic. Si le diamètre des particules est égal à 200 Å, le calcul aboutit à $\pi = 0{,}035$ cm d'eau, c'est-à-dire 0,026 mm de mercure, pour une solution à 1 % à la température ambiante. Des effets aussi peu importants sont très difficiles à mesurer d'autant plus que l'influence de très rares impuretés, dues à des substances en solution vraie, peut se superposer à leurs manifestations.

Les variations de la pression de la vapeur, de la température de congélation et de la température d'ébullition dans les systèmes colloïdaux sont en pratique négligeables. Il suffit d'indiquer qu'il ne correspond à une pression osmotique

de 1 cm d'eau qu'un abaissement du point de congélation des solutions aqueuses d'un dixmillième de degré.

On peut calculer, par exemple, que l'abaissement du point de congélation d'un sol de sulfure d'arsenic à 1 % ne représente que 0,000 003 °C et que l'élévation de son point d'ébullition constitue 0,000 01 °C. L'abaissement relatif de la pression de vapeur saturée est encore plus petit (0,000 000 003). Il est intéressant d'évoquer ici les propriétés des solutions vraies. Si on suppose que la masse moléculaire de la substance dissoute est égale à 100, l'abaissement du point de congélation d'une solution à 1 % représente 0,18 °C, l'élévation du point d'ébullition 0,051 °C et l'abaissement relatif de la pression de la vapeur saturée 0,001 8.

§ 213. La diffusion dans les systèmes colloïdaux. La *diffusion* dans les solutions est un processus naturel qui conduit à une répartition uniforme de la substance dissoute dans tout le volume de la solution. Le soluté tend toujours à quitter des endroits d'une concentration importante pour ceux où elle l'est moins. Ce phénomène a lieu tant dans les solutions vraies que dans les solutions colloïdales. Toutefois, la vitesse de ce processus (*vitesse de diffusion*) est plusieurs fois plus petite dans ces dernières.

Les particules du colloïde sont de taille et de masse beaucoup plus importantes que les molécules du soluté en solution vraie. Par suite, la vitesse de l'agitation thermique des particules du colloïde, ainsi que celle du processus de diffusion qui en résulte sont réduites de façon correspondante. *Plus les particules sont grosses et plus la vitesse de leur mouvement est petite, plus la vitesse de leur diffusion est réduite.* Cela est vrai non seulement pour les colloïdes mais aussi pour les solutions vraies, si bien qu'il est facile de se rendre compte, en comparant divers cristalloïdes dissous, que la taille des molécules et la vitesse de diffusion varient dans des sens inverses (*Tableau 54*).

Tableau 54

Vitesse de diffusion (v) des particules de diverses dimensions en solution

(en unités conventionnelles)

Cristalloïdes	v	Colloïdes	
HCl	1,00	Albumine .	0,02
NaCl .	0,43	Caramel	0,01
Saccharose . . .	0,14		

La vitesse de diffusion est déterminée par la relation suivante :

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt$$

où dm est la quantité de substance qui passe dans l'intervalle de temps dt à travers une section q lorsque la différence de concentration entre deux points distants de dx est égale à dc.

Le coefficient de proportionnalité D est appelé *coefficient de diffusion* ; il est numériquement égal à la quantité de substance qui diffuse par unité

de temps (une seconde) à travers une section de 1 cm² lorsque le gradient de concentration est égal à l'unité, c'est-à-dire lorsque la concentration diminue de l'unité par cm.

Il est établi que

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

où π est le rapport de la circonférence au diamètre;
η le coefficient de viscosité du milieu dispersant;
r le rayon d'une particule.

Cette relation montre que la *vitesse de diffusion augmente avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la viscosité du milieu et la dimension des particules.*

Les relations précédentes permettent de déterminer le *poids particulaire du colloïde* à partir des résultats des mesures de la vitesse de diffusion. (Il s'agit du poids moyen des particules exprimé dans les unités usuelles des masses moléculaires. On l'appelle aussi masse moléculaire du colloïde.) Il est établi, par exemple, que les poids particulaires des protéines vont de 50 000 à 70 000. Cette valeur est peu différente des valeurs approchées obtenues par la méthode cryoscopique.

§ 214. Equilibre de sédimentation. Lorsque de grosses particules en suspension dans un liquide ont une densité supérieure à celle de ce dernier, elles se déposent au fond sous l'influence de la pesanteur. Ce processus est appelé *sédimentation.* Sa vitesse est en raison directe des dimensions des particules; plus les particules sont importantes, plus elles se déposent vite. La diffusion qui tend à égaliser les concentrations est un facteur qui s'oppose à la sédimentation. La diffusion des particules plus fines s'accomplit à une vitesse plus grande; elle se ralentit à mesure que les dimensions des particules augmentent.

La force de pesanteur est prépondérante dans le cas des particules assez grandes et ces dernières se déposent finalement au fond du récipient dans des temps plus ou moins brefs. Si les particules sont assez fines, la vitesse de diffusion est suffisante pour empêcher leur dépôt. Aussi, dans le cas de très petites particules, l'influence de la force de pesanteur ne se manifeste que par l'établissement d'un *état d'équilibre caractérisé par une décroissance progressive de la concentration du fond du récipient à la couche supérieure de la solution*; cet état est dit *équilibre de sédimentation.*

Ce phénomène s'observe dans les systèmes colloïdaux, tout comme dans les solutions à dispersion moléculaire. La diminution de la concentration de l'air dans l'atmosphère terrestre, à mesure que l'on s'éloigne du sol, est due à un effet analogue: à une altitude de 5 km, la pression atmosphérique tombe à 0,5 atm, ce qui signifie que la concentration des molécules est réduite de moitié.

La variation de la concentration avec la hauteur est d'autant plus grande que la masse des particules est importante, à conditions égales. Ainsi, dans une suspension de gomme-gutte les particules ont un rayon de l'ordre du dixmillième de millimètre, c'est-à-dire que leur masse est des milliards de fois supérieure à celle des molécules d'air (ou plus précisément d'azote et d'oxygène). Dans cette suspension, la concentration est réduite de moitié non pas à une altitude de 5 km, comme pour l'air, mais à une hauteur de 30 μ, valeur 160 millions de fois plus petite. Par conséquent, le gradient de chute de la concentration avec la hauteur est très grand pour cette suspension; la concentration est réduite de moitié tous les 30 μ, c'est-à-dire qu'à une hauteur de 0,6 mm la concentration est un million de fois plus petite (2^{20}).

L'*équilibre de sédimentation* a été étudié pour la première fois par Jean Perrin Le *Tableau 55* caractérise cet équilibre pour quelques systèmes.

Tableau 55

Equilibre de sédimentation

Système	Dimension des particules Å	Hauteur à laquelle la concentration des particules diminue de moitié (en cm)
Oxygène gazeux	2,7	5 000 000 (= 5 km)
Sol d'or finement dispersé . .	18,6	215
Sol d'or de dispersion moyenne	8,35	2,5
Sol d'or grossièrement dispersé	1 850	$2 \cdot 10^{-5}$ (= 0,2 μ)
Suspension de gomme-gutte . .	2 300	$3 \cdot 10^{-3}$ (= 30 μ)

Il convient de rémarquer que le sol d'or grossièrement dispersé a un gradient de chute de la concentration supérieur à celui de la suspension de gomme-gutte, malgré la taille moindre de ses particules. Cela résulte de ce que la densité de l'or (d = 19) est très grande par rapport à celle de la gomme-gutte (d = 1,5 à 1,6).

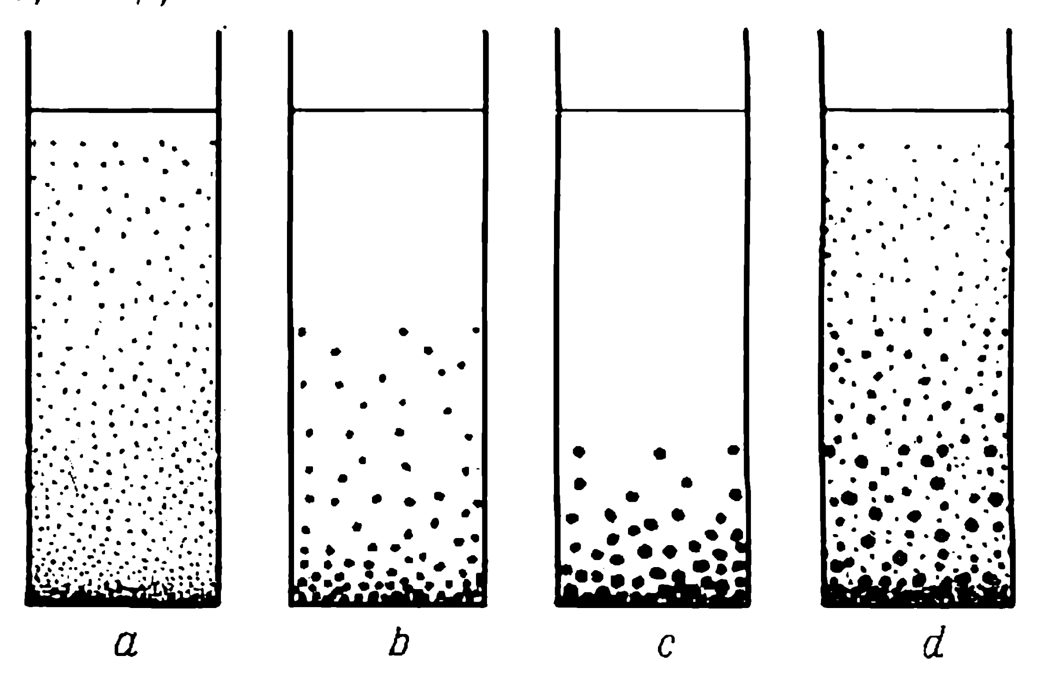


Fig. 160. Equilibre de sédimentation :
a, b, c — répartition des particules de chaque sorte ; *d* — image globale de la répartition

En général, les systèmes colloïdaux sont constitués de particules non pas d'une mais de plusieurs dimensions ; ils constituent alors des *systèmes polydispersés.* Dans les suspensions qui contiennent des particules de diverses dimensions, on observe à l'équilibre de sédimentation que la concentration des particules les plus grosses se modifie plus avec la hauteur que celle des particules plus petites. Par conséquent, la dimension moyenne des particules de la partie supérieure de la suspension est plus petite à l'équilibre que celle des particules de la couche inférieure. Cela apparaît clairement fig. 160.

La vitesse de l'établissement d'un équilibre de sédimentation dépend beaucoup de la dimension des particules. La vitesse de dépôt des particules est directe-

ment proportionnelle au carré de leur diamètre. Dans les sols grossièrement dispersés, la vitesse à laquelle cet équilibre s'établit est relativement élevée (il suffit de quelques minutes ou de quelques heures) ; dans les sols à haute dispersion, elle est extrêmement faible et l'établissement de l'équilibre demande des années, voire des dizaines d'années (*Tableau 56*). Par suite, l'équilibre de

Tableau 56

Temps nécessaire pour que des particules en suspension dans l'eau s'enfoncent ou s'élèvent de 1 cm

(calculé théoriquement, en supposant les particules sphériques)

Rayon d'une particule cm	Particules d'or	Particules de benzène
10^{-1} . . .	2,5 s	6,3 mn
10^{-4} ($=1$ μ)	4,2 mn	10,6 h
10^{-5} . . .	7 h	4,4 jours
10^{-6}	29 jours	12 années
$1{,}5 \cdot 10^{-7}$ ($=1{,}5$ μ)	3,5 années	540 années

sédimentation est très difficile à atteindre dans les sols à haute dispersion, car dans les conditions habituelles de conservation, les secousses, les fluctuations naturelles de la température et les courants de convection qui en résultent s'opposent à son établissement. Pour parvenir à cet équilibre il faut observer des précautions spéciales.

L'étude quantitative du phénomène de sédimentation permet de recueillir une grande quantité de renseignements importants sur le colloïde étudié et, tout d'abord, sur la dimension de ses particules. En étudiant la sédimentation d'une suspension de gomme-gutte, J. Perrin a déterminé (1908-1910) le nombre d'Avogadro N_0, en se fondant sur des considérations de cinétique moléculaire. Les valeurs qu'il a trouvées sont voisines de celles obtenues par d'autres méthodes; cette coïncidence a constitué une éclatante confirmation de la théorie de la cinétique moléculaire et de sa validité pour les solutions colloïdales.

L'idée d'une accélération de la sédimentation par centrifugation, due à A. Doumanski (1912), fut très précieuse pour le développement de cette méthode. En 1923, Th. Svedberg utilisait l'*ultra-centrifugeuse* de sa conception. Grâce à l'énorme force centrifuge qui agit sur les particules colloïdales de façon analogue à la pesanteur mais avec une intensité bien supérieure, il est possible d'accélérer l'établissement d'un équilibre de sédimentation. Dans les ultracentrifugeuses modernes, on parvient à réduire ce temps un million de fois, ce qui a permis de déterminer les poids et les dimensions des particules de certains colloïdes lyophiles.

L'accélération de la sédimentation par une force centrifuge était connue depuis assez longtemps; elle a eu de nombreuses applications pratiques. Les écrémeuses, par exemple, fonctionnent sur ce principe : sous l'action de la force centrifuge, les matières grasses contenues en émulsion dans le lait se concentrent sous forme de crème incomparablement plus vite que si le lait repose dans un récipient.

§ 215. Les sols lyophobes. Nous avons déjà vu que pour que les sols lyophobes soient stables, leurs particules doivent être très

petites, posséder des charges de même signe et être soumises à une solvatation. Le premier facteur s'oppose au dépôt des particules, le second et le troisième empêchent leur agglutination en particules plus grosses (coagulation). Les charges des particules colloïdales sont dues aux processus d'adsorption : *une particule colloïdale devient chargée, parce qu'elle adsorbe de préférence (sélectivement) une seule espèce d'ions de la solution, suivant la nature de la substance colloïdale et les conditions de l'expérience.* Pour mieux comprendre cette adsorption, examinons d'abord les résultats de l'étude expérimentale de la structure des solutions colloïdales.

Sans chercher les raisons pour lesquelles ce sont les ions d'une espèce plutôt que d'une autre qui sont adsorbés de façon privilégiée par les particules d'un colloïde donné, nous admettons le fait établi par expérience que ces particules adsorbent de préférence les ions d'une seule espèce parmi tous ceux qui se trouvent en solution et que, par conséquent, une charge de signe déterminé se manifeste. Comme tout ce complexe constitué des particules de la phase dispersée, des ions adsorbés par ces dernières et d'une partie des ions de charges opposées se déplace dans la solution comme un tout, on l'appelle *particule* (ou *granule*), tandis que la partie de celle-ci ur laquelle les ions s'adsorbent est dite *noyau de la particule.*

Les ions opposés en solution au voisinage de la particule chargée en sont attirés et se concentrent, dans une certaine mesure, autour d'elle. De plus, ceux qui sont dans le voisinage immédiat du noyau subissent une attraction plus forte et sont retenus par la particule lorsque cette dernière se déplace dans la solution. La particule et les ions du signe contraire restants constituent la *micelle.*

Examinons la structure d'une micelle. Soit un sol d'anhydride silicique (appelé aussi sol d'acide silicique). Le noyau de chacune des particules de ce sol est constitué de l'anhydride d'acide silicique SiO_2, le nombre des molécules contenues dans chaque noyau étant très élevé. Désignons par m la valeur moyenne de ce nombre. La surface du noyau forme, en réagissant avec l'eau qui l'entoure, des molécules d'acide silicique H_2SiO_3. Supposons qu'il se forme n de ces molécules et que n est beaucoup plus petit que m. En pratique, tous les anions SiO_3^{--} (x ions) et toutes les molécules H_2SiO_3 non dissociées ($n - x$ molécules) adsorbées par le noyau constituent avec lui une particule, tandis que $2x$ ions hydrogène de la solution entourant la particule se concentrent autour d'elle.

La structure de la micelle du sol considéré peut être représentée par la formule

$$\underbrace{\overbrace{\{\underbrace{[SiO_2]_m}_{\text{noyau}},\ (n-x)H_2SiO_3,\ xSiO_3^{--}\}}^{\text{particule}}\ 2xH^+}_{\text{micelle}}$$

On admet parfois que toutes les molécules H_2SiO_3 sont dissociées en ions, que tous les *n* ions SiO_3^{--} sont adsorbés par le noyau et que $2(n - x)$ ions hydrogène font partie de la couche d'adsorption et, par conséquent, de la composition des particules (sans toutefois se lier avec des ions déterminés), tandis que $2x$ ions hydrogène sont en solution. La structure d'une micelle correspondant

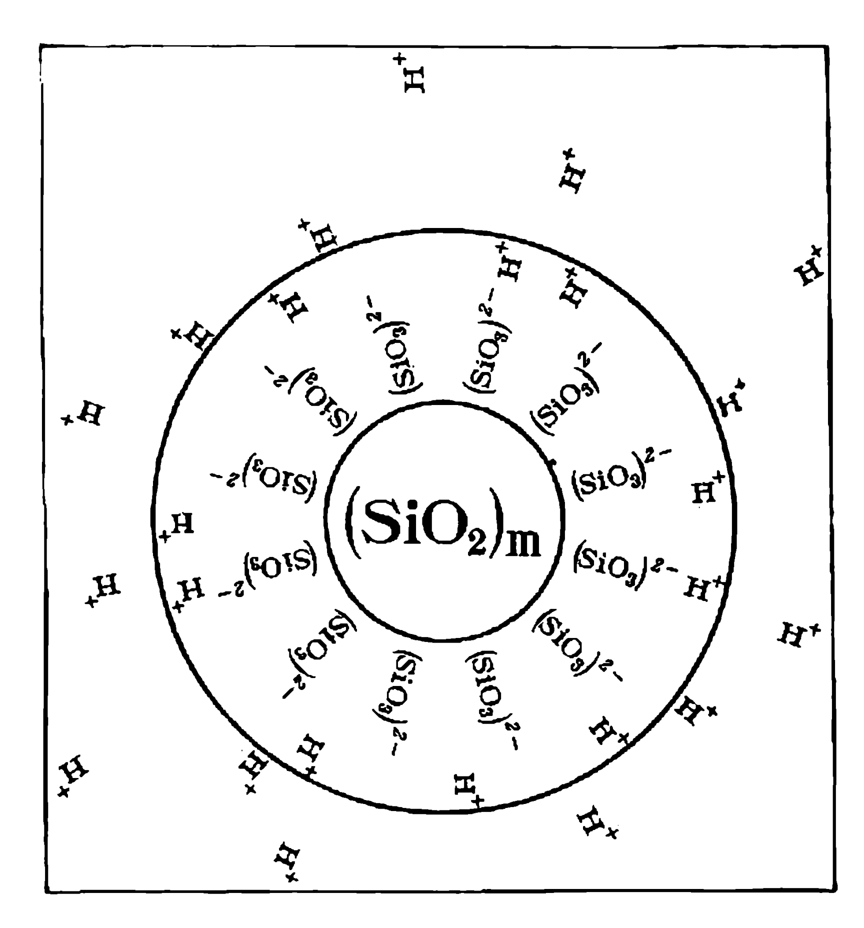


Fig. 161. Structure d'une micelle

à ce modèle est représentée fig. 161, où le noyau est limité par la petite circonférence et la particule par la circonférence plus grande. Nous voyons que les ions SiO_3^{--} et H^+, contenus dans la couche d'adsorption, se disposent régulièrement dans l'espace en formant une *double couche électrique*.

Par analogie avec l'exemple considéré, on peut adopter, pour le sol de sulfure d'arsenic et lorsque ce dernier adsorbe des anions de sulfure d'hydrogène HS^-, la formule suivante de la micelle:

$$\{[As_2S_3]_m, n(SH)^-, (n-x)H^+\}xH^+$$

et pour le sol d'hydroxyde ferrique, lorsqu'il adsorbe des ions Fe^{+++} d'une solution de chlorure ferrique, la formule

$$\{[Fe(OH)_3]_m, nFe^{+++}, 3(n-x)Cl^-\}3xCl^-$$

A l'heure actuelle, nous ne disposons pas encore de données précises sur la nature des ions adsorbés et la composition de la couche d'adsorption dans ces sols, si bien qu'à côté des formules ci-dessus il en existe d'autres.

Remarquons que les deux premiers sols que nous venons d'examiner ont des particules chargées négativement et que celles du troisième sont positives.

Comme le montre la fig. 162, les ions des charges opposées forment une *couche diffuse* en se concentrant autour d'une particule. Lorsqu'une particule se déplace dans le milieu de dispersion, ou

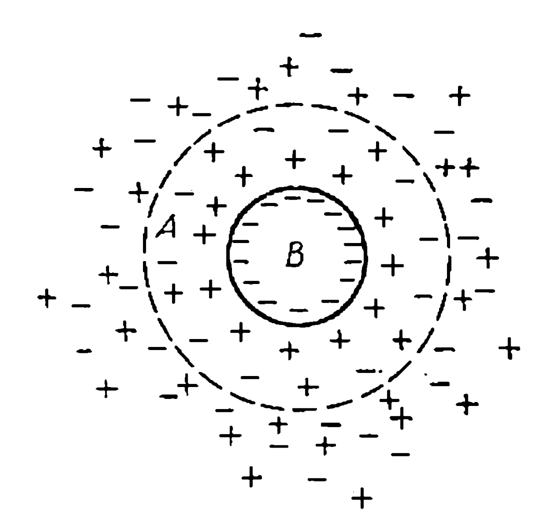


Fig. 162. Couche diffuse double

que ce dernier est en mouvement par rapport à une particule, une partie de ces ions et le petit volume *A* du milieu de dispersion immédiatement voisin restent liés à la particule; les autres ions opposés, en revanche, se déplacent avec le milieu de dispersion.

En définitive, une différence de potentiel apparaît, lors de ces déplacements, entre la particule et la masse de la solution; elle peut être mesurée de diverses façons. Cette différence de potentiel est appelée *potentiel électrocinétique* (ou *potentiel dzéta*, potentiel ζ). Le potentiel dzéta est toujours inférieur à la différence de potentiel totale E entre la surface de la phase B et la masse de la solution (E est parfois dit « potentiel thermodynamique »). Leur différence $\varepsilon = E - \zeta$ est égale à la chute du potentiel dans la couche fine de solution qui est retenue par la phase B lorsque cette dernière se déplace dans la solution. La fig. 163 représente les relations entre ces grandeurs.

L'étude de l'électrophorèse (§ 222) et d'autres méthodes permettent de déterminer expérimentalement les potentiels dzéta. Le *Tableau 57* rassemble les valeurs de ces potentiels pour quelques hydrosols.

La solvatation des particules des sols lyophobes est principalement déterminée par le fait qu'elles ont une charge, tout comme la charge des ions est l'une des causes fondamentales de leur solvatation dans les solutions d'électrolytes. Par ailleurs, la grande valeur de la charge des particules entraîne une polarisation plus

Tableau 57

Potentiel dzéta (ζ) de quelques hydrosols (mV)

Sol	ζ	Sol	ζ	Sol	ζ
Bi .	+16	Ag	—32	$Fe(OH)_3$	+44
Pb	+18	Au . .	—58	As_2S_3 . .	—89
Fe	+28				

intense des molécules liées et la modification correspondante de leurs autres propriétés. Dans les solutions aqueuses, ces molécules d'eau polarisées en supplément sont aptes à s'attacher plus étroitement d'autres molécules d'eau, en intensifiant dans une certaine

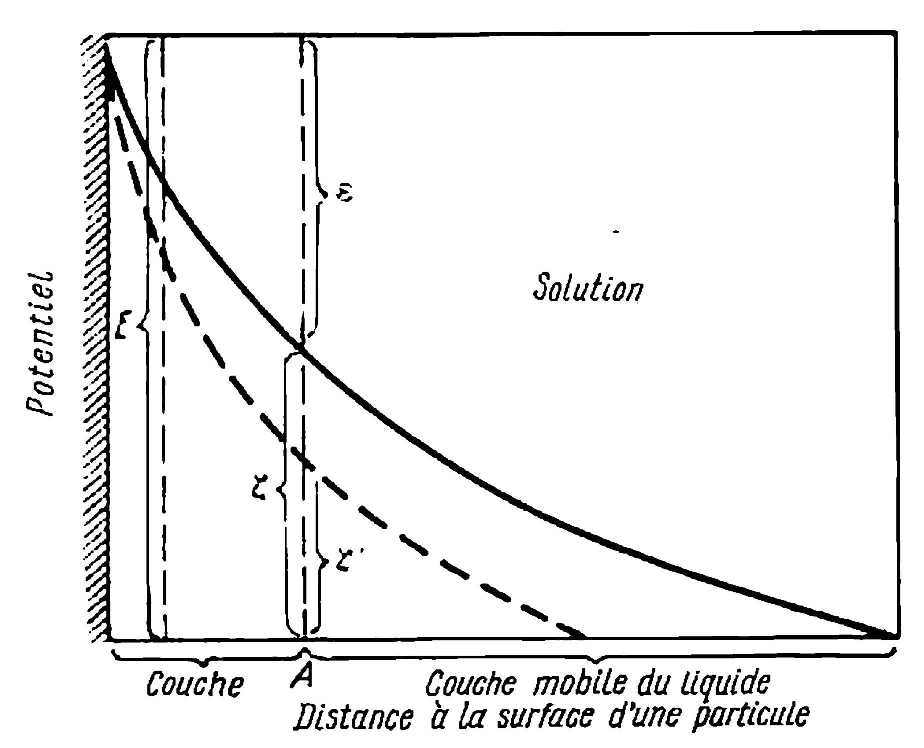


Fig 163. Relation entre le potentiel électrocinétique et la différence de potentiel totale

mesure la polarisation de ces dernières. On conçoit que la solvatation dépend non seulement des charges des particules mais aussi de leur composition chimique.

Considérons maintenant le problème de la stabilité thermodynamique des sols lyophobes. L'état d'une substance qui correspond au plus grand développement de sa surface est toujours moins stable que les états où cette surface est moindre; une énergie de Gibbs plus élevée correspond au premier état. Cependant, l'adsorption

privilégiée des ions d'un certain signe et la formation de la double couche, ainsi que la solvatation des particules et la polarisation supplémentaire des molécules liées se produisent précisément grâce à cet excès d'énergie superficielle des particules. Nous ne disposons pas encore de données qui permettraient de dire dans quelle mesure cette énergie en excès se compense dans les différents cas. Le phénomène de peptisation (§ 218) dans lequel des particules coagulées (sous l'action d'une petite quantité d'un réactif d'addition quelconque) se redispersent spontanément montre que, dans certains cas, cette compensation est assez importante. Toutefois, dans les systèmes où le degré de compensation est faible, les facteurs précédents entravent aussi les processus d'agglutination des particules, constituant ainsi une barrière énergétique, puisqu'il est nécessaire de dépenser une certaine énergie, tant pour libérer les ions adsorbés que pour détruire la double couche et l'enveloppe de solvatation.

§ 216. Causes de l'apparition de la charge des particules colloïdales. L'expérience a conduit à proposer la règle suivante:

> *un élément contenu dans le noyau lui-même entre, en général, dans la composition des ions que la surface du noyau adsorbe de façon privilégiée et qui déterminent le signe de la charge de la particule.*

Ainsi, dans le premier de nos exemples, le *silicium* est contenu tant dans le noyau de la particule que dans les ions SiO_3^{--} (et dans les molécules H_2SiO_3) qui s'adsorbent à la surface du noyau. Dans le second exemple, relatif au sol de sulfure d'arsenic, le même rôle est dévolu au soufre; dans le sol d'hydroxyde ferrique, c'est le fer lui-même qui entre dans la composition du colloïde et des ions adsorbés.

On pourrait citer beaucoup d'autres exemples confirmant la validité de cette règle. L'expérience suivante l'illustre de façon particulièrement évidente. Si on titre une solution diluée de bromure de potassium à l'aide du nitrate d'argent et qu'on s'arrête de façon qu'un petit excès de bromure de potassium reste en solution, il peut se produire, dans certaines conditions, une solution colloïdale de bromure d'argent dont les particules seront chargées négativement et dont la micelle peut être représentée par la formule

$$\{[AgBr]_m,\ nBr^-,\ (n-x)K^+\}xK^+$$

Si on effectue l'opération inverse, c'est-à-dire si on titre une solution de nitrate d'argent par du bromure de potassium et qu'on laisse une faible quantité de nitrate d'argent en solution, il se produit également un sol de bromure d'argent; ses particules, en revanche, seront de charge positive et sa micelle a pour formule

$$\{[AgBr]_m,\ nAg^+,\ (n-x)NO_3^-\}xNO_3^-$$

Ainsi, dans la première expérience le bromure d'argent adsorbe les ions brome et se charge négativement, dans la seconde, il adsorbe les ions argent et se charge positivement, quoique dans les deux cas la concentration en ions K^+ et NO_3^- de la solution soit bien supérieure.

On peut expliquer le phénomène précédent de la façon suivante. La plupart des agrégats colloïdaux ont une structure cristalline. Les très petits cristaux qui les constituent adsorbent de préférence, à partir de la solution, les ions qui entrent dans leur réseau cristallin, pour compléter ainsi ce dernier. Le réseau cristallin du bromure d'argent est constitué d'ions argent et brome disposés alternativement. Par suite, lorsque la solution contenait des ions K^+, Br^- et NO_3^-, le bromure d'argent adsorbait de préférence les ions brome et lorsqu'elle contenait des ions Ag^+, K^+ et NO_3^-, c'était les ions argent qui étaient adsorbés.

Une telle explication simple est valable pour la majorité des systèmes analogues, quoique certains facteurs compliquent parfois ce phénomène.

§ 217. Coagulation ou floculation des sols lyophobes. La méthode de coagulation des sols lyophobes la plus importante consiste à leur *ajouter des électrolytes*. La diminution du degré de dispersion, lors de la coagulation, peut ne pas aboutir à une sédimentation, une précipitation, un trouble ou enfin une modification de la couleur de la solution. Cependant, le processus de coagulation provoque souvent ces phénomènes. Dans ces cas, l'effet de coagulation s'observe à l'œil nu et cette étape, ou période, est appelée *étape de coagulation visible*, par opposition à l'*étape de coagulation latente* qu'on ne peut pas apercevoir *de visu*.

Dans les sols lyophobes typiques (les sols de sulfure d'arsenic par exemple), le domaine de la coagulation latente est habituellement peu important; il est beaucoup plus étendu dans les sols qui ont une certaine lyophilie, comme les sols d'acide silicique.

L'étude du phénomène de coagulation des sols lyophobes par des électrolytes a abouti aux conclusions suivantes:

1. Tous les électrolytes peuvent coaguler les sols lyophobes, à condition qu'ils soient suffisamment concentrés.

2. La coagulation est due à celui des ions de l'électrolyte dont la charge est du signe contraire à celle des particules colloïdales. Lors de la coagulation de l'hydrosol de sulfure d'arsenic, par exemple, dont la charge des particules est négative, ce sont les cations qui provoquent la coagulation.

3. Pour que commence une coagulation visible, il est nécessaire que la concentration de l'électrolyte ne soit pas inférieure à un certain minimum appelé *seuil de coagulation*.

4. Le seuil de coagulation d'un électrolyte donné dépend de la *valence de l'ion coagulant.*

La valeur du seuil de coagulation est d'autant plus petite que la charge de l'ion coagulant est plus grande; ce facteur a une influence très intense, si bien que le seuil de coagulation tombe brutalement lorsqu'on passe à des ions de valence plus élevée.

Pour certains systèmes le rapport des pouvoirs coagulants des cations de valences différentes $Me^{+}:Me^{++}:Me^{+++}$ se révèle égal à 1 : 20 : 350. Dans les autres cas, cette relation est quelque peu différente, mais sa forme générale demeure inchangée, comme il apparaît au *Tableau 58*. Cette règle est appelée loi de Schulze-Hardy (*règle de valence*).

Tableau 58

Concentrations de coagulation de quelques électrolytes (en millimoles par litre) pour une solution colloïdale de sulfure d'arsenic
(7,54 millimoles de AsH_2S_3 par litre)

Electrolyte	Concentration	Electrolyte	Concentration
Cations monovalents		Cations divalents	
KCl . . .	49,5	$MgCl_2$	0,717
KNO_3 . .	50,0	$MgSO_4$.	0,810
NaCl	51,0	$CaCl_2$ . .	0,649
LiCl	58,4	$SrCl_2$ . .	0,635
		$BaCl_2$ . . .	0,691
Cations trivalents		$Ba(NO_3)_2$.	0,687
$AlCl_3$	0,093	$ZnCl_2$	0,685
$Al(NO_3)_3$	0,095		

Ces relations peuvent être rapprochées des variations du potentiel dzéta dans des cas semblables. Les données expérimentales montrent que lorsque la concentration de l'électrolyte s'élève, l'épaisseur de la couche diffuse diminue. Une diminution du potentiel dzéta en résulte. (La courbe en pointillé de la fig. 163 correspondant à une épaisseur plus faible de la couche diffuse est plus abrupte et $\zeta' < \zeta$.) Le *Tableau 59* donne les potentiels dzéta du sol de sulfure d'arsenic chargé négativement pour diverses concentrations des électrolytes (chlorures de potassium, de baryum et d'aluminium). Lorsqu'on ajoute de l'électrolyte, le potentiel dzéta baisse toujours et une même diminution de ce dernier est atteinte avec des quantités de chlorure d'aluminium bien inférieures à celle de chlorure de potassium (le chlorure de baryum occupe une place intermédiaire). Les dernières valeurs du potentiel dzéta, indiquées au *Tableau 59*, correspondent au commencement de la coagulation; elles montrent que la coagulation commence dans ces cas avec des concentrations de l'électrolyte très différentes, comme le prévoit la loi de Schulze-Hardy.

Tout cela ne signifie évidemment pas que la charge de l'ion coagulant est le seul facteur qui détermine la valeur du seuil de coagulation. Il apparaît,

Tableau 59

Abaissement du potentiel ζ du sol de sulfure d'arsenic lors de l'addition d'électrolytes

(*c* est la concentration de l'électrolyte en millimoles par litre de sol, ζ le potentiel dzéta en millivolts)

KCl		$BaCl_2$		$AlCl_3$	
c	ζ	*c*	ζ	*c*	ζ
0	89	0	89	0	89
8	74	0,2	64	0,02	62
16	63	0,4	59	0,04	50
24	53	0,6	37	0,06	40
32	47	0,8	30	0,08	33
40	44	1,0	25	0,10	29
				0,15	25

par exemple au *Tableau 58*, que le pouvoir coagulant n'est pas le même pour les différents cations à une charge. L'étude de ce phénomène a révélé la règle suivante.

Si on considère par exemple la coagulation des sols chargés négativement, les cations d'un même groupe forment, pour un même anion, une suite d'ions dans l'ordre des pouvoirs coagulants décroissants. Ainsi, les cations des métaux alcalins constituent la série :

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

pour un même anion.

Lors de la coagulation des sols positifs, les anions monovalents se disposent dans l'ordre des pouvoirs coagulants décroissants (pour un même cation) :

$$Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$

Ces séries sont dites *lyotropes*.

Le développement de la théorie de la coagulation a rencontré de grandes difficultés. On n'a pas réussi à l'asseoir sur l'hypothèse selon laquelle les pouvoirs coagulants des électrolytes seraient dus à une compression électrostatique de la double couche diffuse et à la variation correspondante du potentiel dzéta jusqu'à une certaine limite. La tentative de créer une théorie de la coagulation uniquement fondée sur les processus d'adsorption a également échoué.

Il découle de ce qui précède que l'addition d'un électrolyte dans une solution colloïdale entraîne une adsorption spécifique des ions d'une seule espèce par les particules et qu'elle peut aboutir à une diminution et même à l'annulation complète de la charge des particules ; dans certains cas, une inversion du signe peut avoir lieu. Tout cela a réellement lieu. Pour une certaine valeur de pH (*point isoélectrique*), les charges des particules colloïdales s'annulent. En général, les systèmes sont instables dans cet état.

On peut aussi provoquer la coagulation d'un sol en lui ajoutant un autre sol dont les particules sont de signe opposé. Ce phénomène

s'appelle la *coagulation mutuelle* des colloïdes lyophobes. Pour obtenir une coagulation complète, il convient de respecter un certain rapport des quantités des solutions en réaction. Les écarts, dans un sens ou dans l'autre, affaiblissent considérablement la coagulation. Cette dernière ne se produit pas quand les écarts sont importants.

La coagulation mutuelle des colloïdes intervient dans les processus de formation de certains minéraux des argiles. Ainsi, les sols de silice (ou plus exactement des acides siliciques) chargés négativement entrent en interaction avec les sols positifs d'alumine (ou plus exactement d'hydroxyde d'aluminium). Il se produit, à la suite de la coagulation mutuelle, un dépôt composé de gels de silice et d'alumine contenant, en plus, de l'hydroxyde ferrique colloïdal dont le sol libre est chargé positivement. La composition du précipité obtenu peut varier suivant les conditions et, en particulier, suivant le pH du milieu. En se dégageant d'abord à l'état amorphe, ces formations peuvent passer progressivement à l'état cristallin et leurs particules sont susceptibles de grossir. La formation d'un dépôt de kaolin en est un exemple.

La coagulation mutuelle constitue l'une des méthodes de détermination du signe d'un sol à l'aide de sols de signe connu.

§ 218. La peptisation. La peptisation est la dégradation inverse des produits de coagulation d'un sol; elle se produit, dans certains cas, sous l'action du milieu ambiant, en particulier, lorsqu'on ajoute certains additifs (peptisants), en général, après lavage des substances coagulantes par dialyse. La peptisation du précipité d'hydroxyde ferrique a lieu, par exemple, quand on le traite par une petite quantité de solution de chlorure ferrique après avoir enlevé les substances coagulantes. Dans ce cas, la peptisation s'explique par l'adsorption des ions Fe^{3+} qui stabilisent à nouveau les particules. L'action peptisante de ces additifs tient à leur interaction individuelle avec la substance peptisée.

Dans le cas général, la peptisation se produit sous l'influence de l'adsorption du milieu de dispersion ou des peptisants. Les forces d'adsorption l'emportent sur les forces d'attraction entre les particules; de plus, une couche solvatée d'adsorption se forme et s'oppose à la coagulation des particules. Une peptisation peut provoquer la transformation d'un gel en sol.

Le terme de *peptisation* désigne aussi les processus analogues qui ont lieu dans des systèmes à dispersion plus grossière. Ainsi, les solutions faiblement alcalines ont souvent une action peptisante sur les argiles et la houille.

L'élévation de l'acidité du milieu favorise la peptisation des particules qui acquièrent de préférence une charge positive, tandis que les particules qui se chargent négativement repassent en solution

plus facilement dans les milieux alcalins. A chacun des cas et pour chaque précipité, il existe une concentration du peptisant qui est la plus favorable.

La peptisation est un phénomène très gênant dans les analyses chimiques. Ainsi, si on lave à l'eau l'arsenic jaune fraîchement précipité, il passe à l'état colloïdal et traverse les filtres.

§ 219. **Les gelées et les gels.** La majeure partie des sols lyophiles et certains sols lyophobes sont susceptibles de se gélifier dans certaines conditions, c'est-à-dire qu'ils se transforment en des masses gélatineuses appelées *gelées* ou *gels*. La gélification est l'une des formes de coagulation. Elle en diffère par le fait qu'il ne se forme pas ici de dépôt des particules du colloïde et que l'ensemble de la solution se prend en masse passant dans un état semi-liquide — semi-solide.

La gélification peut être provoquée par des facteurs très divers : action des électrolytes, changement de température, etc. Certains colloïdes, la gélatine par exemple, se gélifient à basse température et se liquéfient à température élevée ; d'autres ont le comportement inverse. De nombreux colloïdes peuvent se gélifier même lorsque la phase dispersée est très peu concentrée (teneur de l'ordre de quelques dixièmes de pour cent pour la gélatine et l'agar-agar).

On distingue, suivant leurs propriétés, les *gelées tendres* et les *gelées élastiques*.

L'appellation de gels est plutôt réservée aux gelées tendres. Le gel d'acide silicique, par exemple, se range dans cette catégorie. Lorsqu'on en expulse le solvant, ils conservent leur forme et leur volume initiaux et ils peuvent absorber tel ou tel liquide, tout comme les corps poreux.

Les gelées élastiques, comme la colle, la gélatine, le caoutchouc, diminuent sensiblement de volume quand leurs solvants se dégagent. Par la suite, elles ne peuvent pas absorber des liquides quelconques mais seulement ceux d'une *composition chimique déterminée* ; c'est l'eau pour la gélatine et les solvants organiques adéquats pour le caoutchouc. Dans ce cas, le processus est spécifique par rapport aux différents liquides ; l'absorption est accompagnée d'une augmentation du volume et s'appelle *gonflement* (§ 244).

Suivant la quantité de liquide que peut absorber une gelée, on distingue les gelées à *gonflement limité* et les gelées à *gonflement illimité*. Pour certaines gelées, comme la gomme arabique dans l'eau ou le caoutchouc dans le benzène, le gonflement lors de l'addition d'une quantité suffisante de la phase liquide peut conduire à la liquéfaction et à la constitution d'un sol. Ces gelées sont dites à gonflement illimité. Toutefois, le gonflement n'aboutit pas pour la plupart des cas à la liquéfaction, ces gelées sont alors dites à gon-

flement limité. La gélatine, l'agar-agar, l'amidon entrent dans cette catégorie. D'ailleurs, certaines gelées dont le gonflement est limité dans les conditions ordinaires peuvent, lors d'une modification de ces dernières (lorsque la température s'élève, par exemple), gonfler sans s'arrêter à une limite définie. Ainsi, l'amidon et la gélatine constituent des sols à température élevée.

La vitesse de gonflement est très différente suivant les systèmes. Pour les fines pellicules de gelées à gonflement limité, la vitesse du processus diminue progressivement, en règle générale, à mesure que l'on se rapproche du maximum de gonflement, avant de s'annuler. Les gelées peuvent gonfler au contact d'une *phase liquide* ou de la vapeur correspondante. Les gelées tendres peuvent aussi absorber des liquides ou leurs vapeurs dans des conditions adéquates.

Considérons les processus de déshydratation des hydrogels. Ces processus jouent un rôle important lors de la formation de minéraux et de roches à partir de certains sédiments colloïdaux, lors de la prise des ciments et des bétons employés en construction, lorsque le pain rassit, lors de certains procédés industriels de séchage, etc.

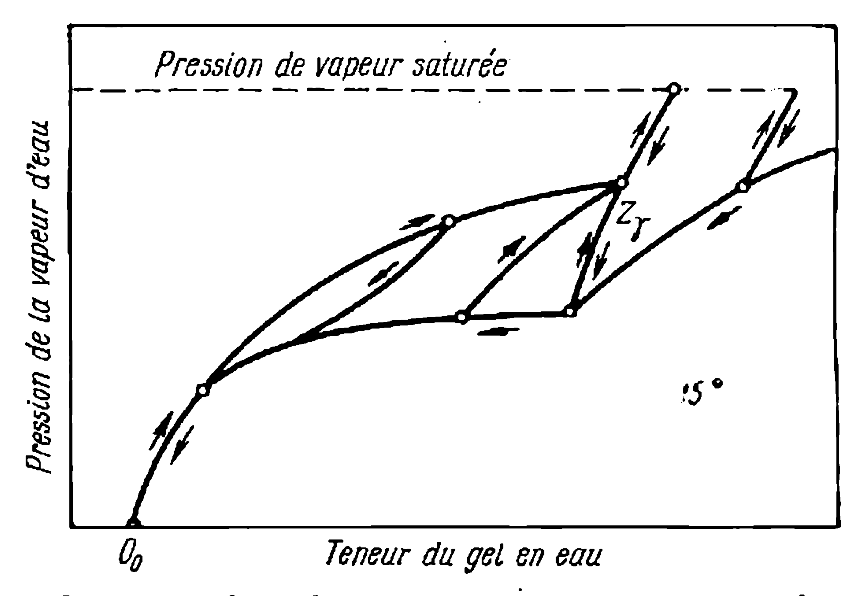


Fig. 164. Isotherme de déshydratation et d'hydratation des gels des acides siliciques

Les gels peuvent être déshydratés par évaporation de l'eau à température ordinaire ou par échauffement, ainsi qu'à la suite de son absorption par des matériaux poreux, etc. Ces procédés se caractérisent par le fait que la pression de la vapeur d'eau au-dessus d'un gel donné diminue au fur et à mesure de sa déshydratation et cette diminution ne se produit pas par étapes, comme dans le cas des hydrates cristallisés (cf. fig. 80) mais de façon continue (mais pas toujours monotone). La fig. 164 représente schématiquement l'isotherme des processus de déshydratation et d'hydratation des gels des acides siliciques, construite d'après les données de Van Bemmelen. Les flèches indiquent le sens des processus. Il convient de remarquer que les courbes d'hydratation et de déshydratation ne coïncident pas en certains endroits (phénomène d'***hystérésis***).

A teneur en eau invariable, la pression de la vapeur d'eau dépend de la structure du gel. Or, cette dernière peut se modifier quelque peu dans le temps (phénomène de *vieillissement du gel*). La fig. 165 représente les isothermes de déshydratation de certains gels des acides siliciques d'âges différents; pour

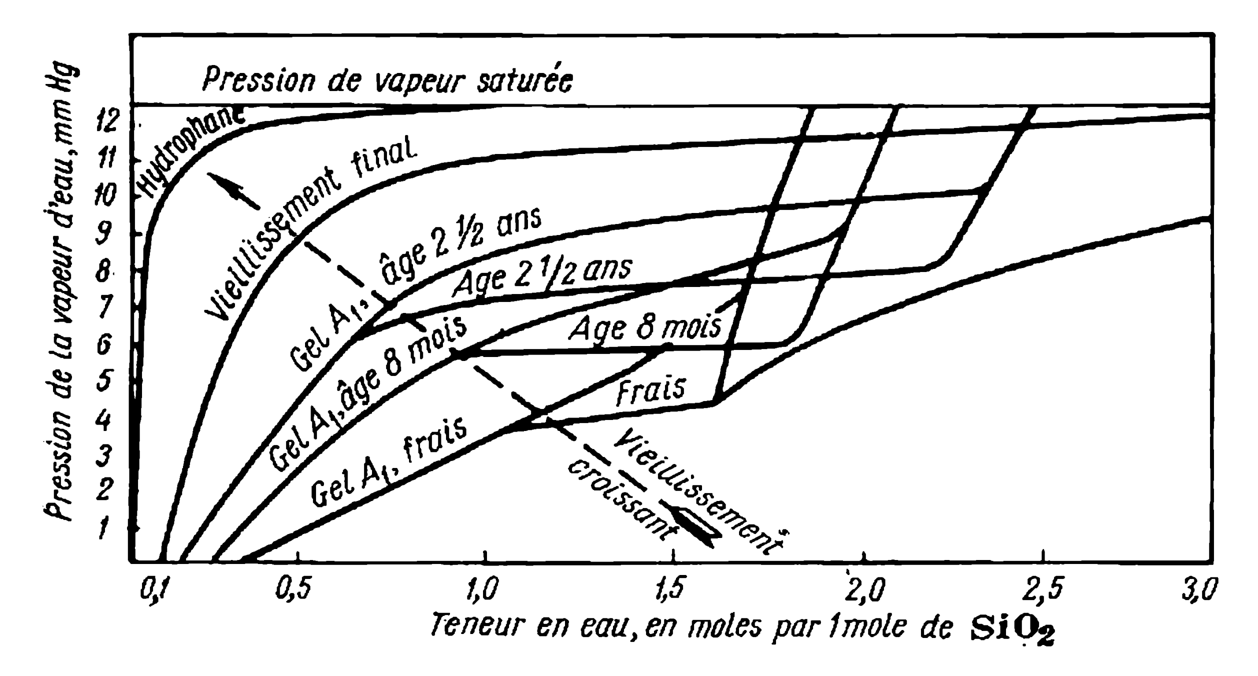


Fig. 165. Influence du vieillissement des gels des acides siliciques sur l'isotherme de leur déshydratation

comparer, on a représenté aussi l'isotherme de déshydratation de l'hydrophane (minéral naturel du groupe des opales qui se forment lors de la solidification de l'hydrogel de silice dans les conditions naturelles).

La structure d'un gel (la nature de sa porosité) et certaines de ses propriétés se modifient à mesure de sa déshydratation. Une masse gélatineuse molle devient un corps pierreux à haute rigidité.

Certains gels ont la faculté de se liquéfier de façon réversible sous l'influence de certaines actions mécaniques (agitation, brassage, vibration), c'est-à-dire de se transformer en sols qui se prennent de nouveau au repos. Ces transformations peuvent être répétées plusieurs fois. Ce phénomène, appelé *thixotropie*, a été étudié par Szegvari et Schalek dans le laboratoire de Freundlich, en 1923. Il est utilisé dans les processus de vibration du béton lors de sa prise. Il est à la base de la liquéfaction de certains sols vaseux soumis à une charge vibrante. Le phénomène de thixotropie n'est pas propre qu'aux gels, il a lieu aussi dans les suspensions finement dispersées, par exemple dans les suspensions des bentonites. Une forme allongée ou plate des particules ainsi qu'un haut degré de dispersion favorisent les propriétés thixotropes des systèmes.

On peut considérer que les variations de la viscosité d'un système colloïdal sont les effets plus faibles de la thixotropie, même si elles n'aboutissent pas à la transformation d'un gel en sol, et inversement.

La gélification d'un sol tient à une agglutination de ses particules avec formation d'un réseau de coagulation fragile dont les mailles retiennent un liquide intermicellaire. La nature de la liaison entre les particules peut être diverse. Cette question n'a pas encore reçu de réponse générale. La thixotropie est propre aux gels dans lesquels les forces d'attraction des particules sont plus faibles que les forces des liaisons de valence établies, par exemple par l'intermédiaire de molécules d'eau (fig. 166).

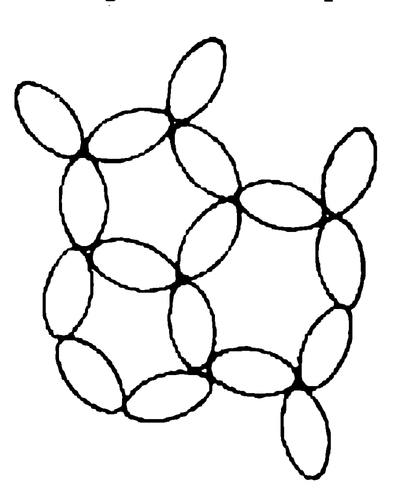


Fig. 166. Structure d'une coagulation

On appelle *synérèse* le dégagement spontané du liquide d'un gel. Ce phénomène se produit, en particulier, dans les conditions naturelles lors du dégagement de l'eau ou d'une solution à partir de certains sédiments colloïdaux (de la vase, de l'hydrogel de silice par exemple), lors de la séparation du sang coagulé en sérum et caillot et de la formation du lactosérum pendant que le lait tourne.

Les gelées et les gels se rencontrent dans les produits naturels ou industriels. Le cuir et des minéraux comme l'opale, l'agate, etc., sont des matières naturelles; le savon dur constitue un exemple de produit fabriqué. La prise des liants (ciment) comprend, en général, une gélification. De nombreuses denrées alimentaires sont des gelées: lait caillé, marmelade, confiture, pain, etc.

§ 220. Formation des systèmes colloïdaux. Méthodes de dispersion. Les systèmes colloïdaux occupent, par leur degré de dispersion, une place intermédiaire entre les systèmes à dispersion grossière et les systèmes à dispersion moléculaire; aussi peut-on les former en dispersant suffisamment un matériau brut (*méthodes de dispersion*) ou, au contraire, en provoquant la soudure des particules plus fines (molécules, ions ou atomes) pour former des particules de dimensions désirées (*méthodes de condensation*).

Un matériau grossièrement dispersé peut être transformé en colloïde, au laboratoire ou dans l'industrie, à l'aide de méthodes mécaniques adéquates de pulvérisation en présence de stabilisateurs.

Lorsqu'une faible quantité de sol est nécessaire, il suffit parfois d'écraser la substance dans un mortier d'agate ou d'acier contenant le liquide de dispersion additionné d'un stabilisateur. Pour obtenir de grandes quantités de sol, on utilise des machines à concasser, appelées *broyeurs colloïdaux*.

Le schéma d'un broyeur colloïdal est représenté fig. 167. Les particules de la substance à disperser sont broyées, puis mélangées au liquide correspon-

dant contenant des stabilisateurs; elles sont admises en suspension dans ce liquide par l'orifice *1*. Sous l'action de l'arbre muni de palettes *2*, animé d'un mouvement de rotation rapide, le liquide contenant les particules à disperser se met à tourner vivement. En rencontrant les saillies immobiles *3*, celles-ci

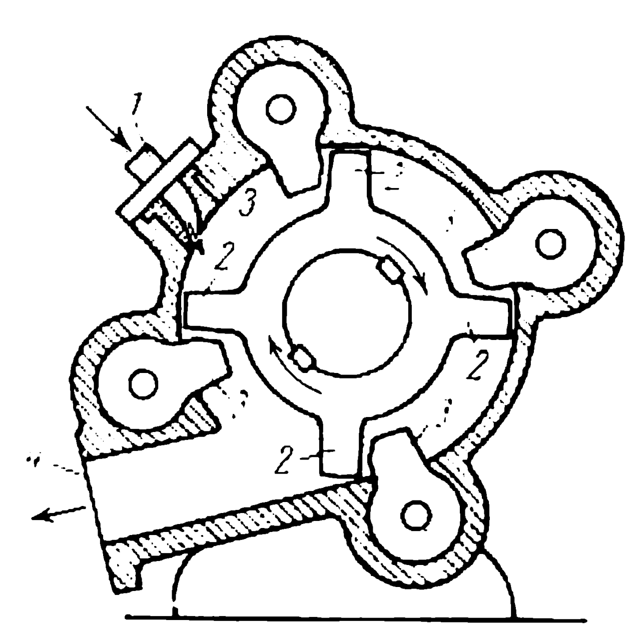


Fig. 167. Schéma d'un broyeur colloïdal

se brisent en particules encore plus fines. Les ailettes de l'arbre sont dans un plan différent des saillies *3* et elles passent très près de ces dernières, sans pourtant les toucher. Le produit hautement dispersé est évacué par la sortie *4*.

Les broyeurs colloïdaux sont utilisés par exemple pour pulvériser certains colorants minéraux dont le pouvoir couvrant est alors sensiblement élevé. A l'aide de ces broyeurs, on obtient aussi le graphite colloïdal. Ce graphite ajouté à l'eau des chaudières à vapeur atténue, dans une grande mesure, la formation de tartre sur les parois.

Il faut ajouter au nombre des méthodes de dispersion celle qui permet d'obtenir des solutions colloïdales par pulvérisation électrique (dispersion électrique). Cette méthode permet, tout d'abord, d'obtenir des sols des différents métaux. Elle consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes constituées de deux fils du métal donné et plongées dans l'eau (fig. 168). Le matériau des électrodes passe dans l'eau ambiante où on a ajouté un peu d'alcali pour que le sol soit stable. Les études de A. Doumanski ont montré qu'en réalité il s'agissait plutôt d'une méthode de condensation (au moins en ce qui concernait la partie la plus dispersée du sol). C'est qu'à une aussi haute température, le métal passe à l'état gazeux (comme le révèlent la couleur et le spectre de l'arc) ; il se condense immédiatement en formant un sol dans le milieu de dispersion à basse température. Cette méthode permet d'obtenir les hydrosols d'or, d'argent, de platine et d'autres métaux.

La pulvérisation électrique a eu de nouveaux développements à la suite de l'application de décharges d'étincelle oscillatoires obte-

nues en utilisant un courant alternatif de très haute fréquence. Cela permet d'obtenir un tel abaissement de la température de l'arc qu'il est possible de préparer des sols de métaux alcalins et alcalino-terreux même dans des liquides organiques facilement décomposables et à points d'ébullition peu élevés, comme l'éther.

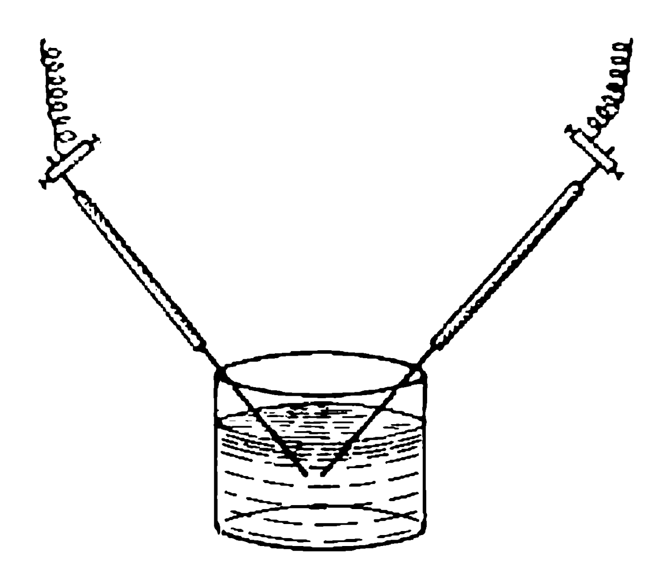


Fig. 168. Schéma d'un dispositif permettant d'obtenir les sols de métaux par la méthode de dispersion électrique

§ 221. Les méthodes de condensation. Les méthodes de condensation sont fondées sur des processus purement physiques tels que la brusque condensation d'une vapeur, ou sur des réactions chimiques.

Ce qui est commun à ces deux groupes de méthodes, c'est que le *dégagement ou la formation d'une substance colloïdale dans une nouvelle phase sont effectués dans des conditions de forte sursaturation*, c'est-à-dire à partir d'une vapeur ou d'une solution fortement sursaturées. Dans ces conditions, la séparation des germes des particules de la nouvelle phase peut se produire en un grand nombre de points à la fois. Ces germes constituent des centres de condensation ou de cristallisation. Les conditions de déroulement du processus sont choisies de façon que la croissance des gouttes de liquide ou des cristaux soit interrompue lorsqu'ils atteignent les dimensions des particules colloïdales. A l'aide de divers stabilisateurs on évite la réunion de ces gouttes ou de ces cristaux en agrégats plus importants.

La chambre de Wilson, largement utilisée en physique nucléaire, fournit l'exemple le plus simple de la formation d'un système colloïdal à la suite d'une condensation de vapeur. Le brouillard atmosphérique, constitué de fines gouttelettes d'eau formées par la condensation de l'humidité de l'air due à un refroidissement, en est

aussi un exemple. On peut citer aussi la formation des aérosols des métaux et de leurs oxydes dans les fumées des fours métallurgiques. Ce phénomène secondaire indésirable se produit souvent lors de l'évaporation des métaux, quand un métal facilement fusible, comme le plomb, s'évapore aux hautes températures indispensables dans certains processus métallurgiques, s'oxyde au contact de l'oxygène de l'air en formant des oxydes très peu volatils et se dégage de l'air sous forme d'un sol d'oxyde. Le dépôt de ces aérosols est un problème technique important, car leur dispersion dans l'atmosphère entraîne non seulement de grandes pertes mais en plus empoisonne l'air.

Dans les méthodes de condensation chimique, la substance colloïdale est obtenue à l'aide d'une réaction chimique et elle se dégage à l'état colloïdal. Ces méthodes sont surtout fondées sur des interactions dans les solutions qui conduisent à la formation d'une substance dans des conditions telles qu'elle soit insoluble. Obtenue d'abord sous une forme moléculairement dispersée, la substance tend à précipiter. Il est indispensable de choisir les conditions de la réaction (concentration des substances réagissantes, pH du milieu, ordre des opérations, température, brassage, etc.) de façon que le processus d'agrégation, c'est-à-dire la réunion des molécules en particules plus importantes, s'arrête à un certain degré de croissance des particules afin d'éviter leur agglutination. Cela est obtenu, en général, par l'emploi de solutions d'assez faible concentration que l'on mélange très lentement.

Les réactions utilisées dans les processus de condensation chimique sont très diverses par leur nature.

Ainsi, pour préparer le sol rouge d'or métallique, on ajoute à 100 ml d'eau 10 ml d'une solution à 0,01% de trichlorure d'or; on obtient une solution dont 100 ml contiennent seulement 1 mg de trichlorure d'or. Pendant son ébullition, on y ajoute lentement un réducteur, par exemple du formaldéhyde, du tannin, ou de l'hydrate d'hydrazine. De façon analogue, on obtient le sol ocre d'argent à partir de solutions très diluées de nitrate d'argent. Ces processus sont fondés sur des réactions de réduction.

Les réactions d'oxydation peuvent servir elles aussi à produire des sols. On peut obtenir du soufre colloïdal en oxydant du sulfure d'hydrogène suivant la réaction

$$H_2S + \frac{1}{2} O_2 = S + H_2O$$

Si on effectue ce processus dans l'air et non dans l'eau, on obtient une fumée de soufre (aérosol).

Un exemple d'application d'une réaction de double échange est constitué par la formation du sol de chlorure d'argent suivant la réaction

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Un cas particulier très intéressant de ces réactions est l'hydrolyse, par exemple :

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

En ajoutant goutte à goutte une solution de chlorure ferrique à de l'eau bouillante, on forme le sol marron foncé d'hydroxyde ferrique.

Ces méthodes permettent d'obtenir certains aérosols. Ainsi, les tétrachlorures de silicium, d'étain et de titane, qui sont, dans des

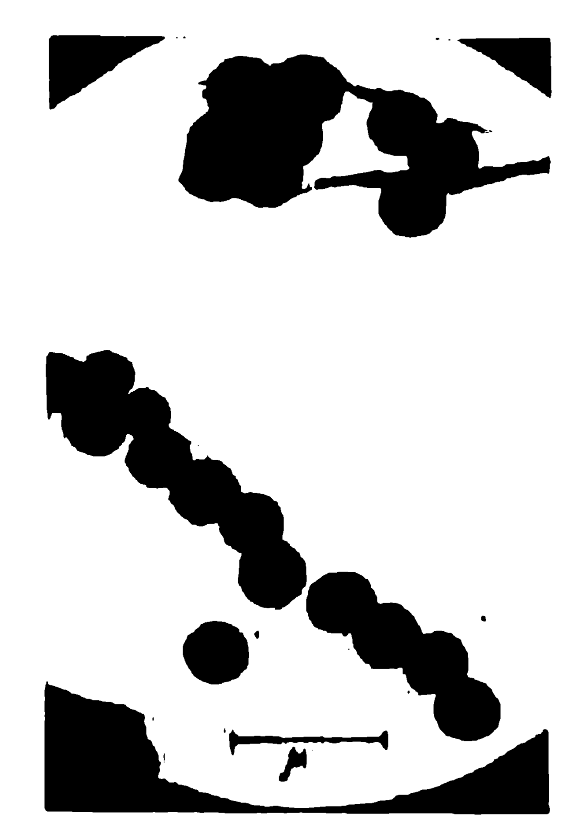


Fig. 169. Sol de sulfure d'arsenic fraîchement préparé

conditions ordinaires, des liquides relativement volatils, s'hydrolysent facilement à l'état de vapeur sous l'influence de l'humidité de l'air, par exemple :

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$$

Les très fines particules solides de silice qui se dégagent pendant cette réaction constituent une fumée; cela permet d'utiliser cette réaction pour obtenir des rideaux de fumée.

Z. Bérestnéva et V. Karguine ont étudié le processus de formation de certains sols par la méthode de condensation chimique. Leur étude a porté sur des sols des acides siliciques, du sulfure d'arsenic, de l'hydroxyde d'aluminium, de l'or métallique, etc. Il a été établi que la formation des particules colloïdales s'effectuait, dans tous les systèmes étudiés, en deux étapes. Des particules sphériques ou informes, de structure amorphe, apparaissent d'abord (fig. 169).

A mesure qu'elles vieillissent, les particules voient leur structure se régulariser et devenir cristalline (il arrive aussi qu'elles se scindent en particules plus fines jouissant, elles aussi, d'une structure cristalline). Ce processus se déroule à différentes vitesses. A la température ambiante, il commence environ trois à cinq minutes après la préparation dans les sols d'or, une heure après dans les sols du pentoxyde de vanadium, vingt-quatre heures plus tard dans les sols d'hydroxyde d'aluminium et deux ans plus tard dans les sols des acides siliciques. Ces processus sont notablement accélérés lorsque la température s'élève.

Le vieillissement ultérieur s'accompagne de croissance des particules cristallines et de leur réunion. Les agrégats obtenus ont le plus souvent une structure en chaîne ou réticulaire.

Les combinaisons macromoléculaires et les colloïdes lyophiles sont des stabilisateurs pour les sols lyophobes. Ainsi, lorsqu'on ajoute une petite quantité de gélatine, de protéine (ou certains de ses produits de décomposition) à une solution de sel d'argent et qu'on réduit l'argent en sol, le degré de dispersion de l'argent colloïdal est plus élevé et le sol est moins sensible aux différents facteurs qui entraînent une coagulation. Un tel sol d'argent peut être transformé en un produit solide par évaporation. Celui-ci est susceptible de se dissoudre dans l'eau en formant un sol. A cause de l'action protectrice des colloïdes lyophiles, qui augmentent dans ces cas la stabilité des sols irréversibles, on les appelle *colloïdes protecteurs*. Ces derniers permettent d'obtenir des sols plus concentrés qu'à l'ordinaire. Le collargol, préparation pharmaceutique contenant plus de 70 % d'argent, constitue un exemple de sol concentré, obtenu grâce à l'addition d'un colloïde protecteur.

Dans les conditions naturelles, les particules argileuses très dispersées sont parfois protégées par des acides humiques. Même les acides siliciques ont une certaine action protectrice sur les sols intensément lyophobes.

L'addition d'une quantité insuffisante d'un colloïde protecteur peut conduire à une diminution de la stabilité du sol. Cet effet est appelé *sensibilisation* du sol.

§ 222. L'électrophorèse. Les particules colloïdales possédant une charge, l'état d'un système colloïdal dépend dans une large mesure de l'influence du champ électrique extérieur. Les mouvements des particules du colloïde acquièrent, dans un champ électrique, une certaine direction privilégiée, si bien qu'elles commencent à se déplacer vers l'électrode du signe contraire à celui de leur charge. Ce phénomène est appelé *électrophorèse* ou *cataphorèse*.

Le champ électrique ne provoque pas que la migration des particules colloïdales vers l'une des électrodes ; les ions de charge contraire en solution, concentrés autour des particules du colloïde, se mettent à se déplacer dans la direction opposée, vers l'autre électrode. La micelle se détruit : sa partie centrale, la particule, se déplace dans un sens et les ions qui l'entouraient dans l'autre. Toutefois, la particule ne reste pas pour autant dépourvue d'un entourage ionique équivalent, car son déplacement dans la solution se produit en géné-

ral si lentement que cet entourage ionique (*atmosphère ionique*) se reconstitue en permanence à partir des ions en solution.

Comme l'une des électrodes n'attire que les ions, tandis que l'autre reçoit aussi des noyaux de colloïde dont la masse est sensiblement plus importante, les quantités de matière qui se dégagent sur l'anode et la cathode sont très différentes.

Le phénomène d'électrophorèse a été découvert, en 1807, par F. Reuss qui a montré que les particules d'argile se déplacent dans l'eau vers l'électrode positive sous l'influence d'un courant continu, ce qui veut dire qu'elles sont chargées négativement.

L'électrophorèse est employée pour déshydrater et purifier les argiles, pour expulser l'eau du pétrole brut, pour séparer le caoutchouc de son émulsion naturelle, le latex, dans les processus de tannage du cuir, etc.

Le *phénomène d'électro-osmose* est voisin de l'électrophorèse. Il s'agit du mouvement d'un liquide à travers les capillaires et les pores d'un diaphragme ou à travers des précipités de très fines particules, sous l'influence d'une différence de potentiel extérieure.

§ 223. La dialyse. Quoique les particules colloïdales soient très grandes par rapport aux molécules habituelles, elles passent assez facilement à travers les pores du papier-filtre. Il existe toutefois des membranes semi-perméables, naturelles ou artificielles (vessie de bœuf, parchemin végétal, pellicules de collodion, de gélatine, cellophane, etc.), qui ne laissent passer que les ions ou les molécules habituelles en arrêtant les particules colloïdales.

Cette propriété des membranes est à la base de la dialyse qui permet de séparer les solutions colloïdales des électrolytes qu'elles contiennent.

Si on sépare, par une telle membrane semi-perméable, une solution colloïdale contenant un cristalloïde quelconque du solvant pur, seuls les molécules et les ions du cristalloïde pourront passer à travers les pores de la membrane et se répartir uniformément dans tout le volume du solvant. Les particules colloïdales, en revanche, resteront dans la solution initiale sans pouvoir traverser la membrane. En remplaçant périodiquement le solvant enrichi en cristalloïde par du solvant pur, il est possible de parvenir à purifier complètement la substance colloïdale des cristalloïdes.

La fig. 170 représente le plus simple des dialyseurs, tandis que la fig. 171 montre un dialyseur de laboratoire à courant d'eau, c'est-à-dire tel que l'eau du récipient extérieur soit renouvelée de façon continue et non pas périodiquement.

La dialyse est souvent employée dans l'industrie. Il existe à l'heure actuelle des dialyseurs à fort débit.

34—68

Le processus de dialyse peut être sensiblement accéléré par l'action conjointe du courant électrique. Cette méthode, appelée *électrodialyse*, est appliquée tant en laboratoire que dans l'industrie. Le schéma d'un électrodialyseur est représenté fig. 172. Il comprend

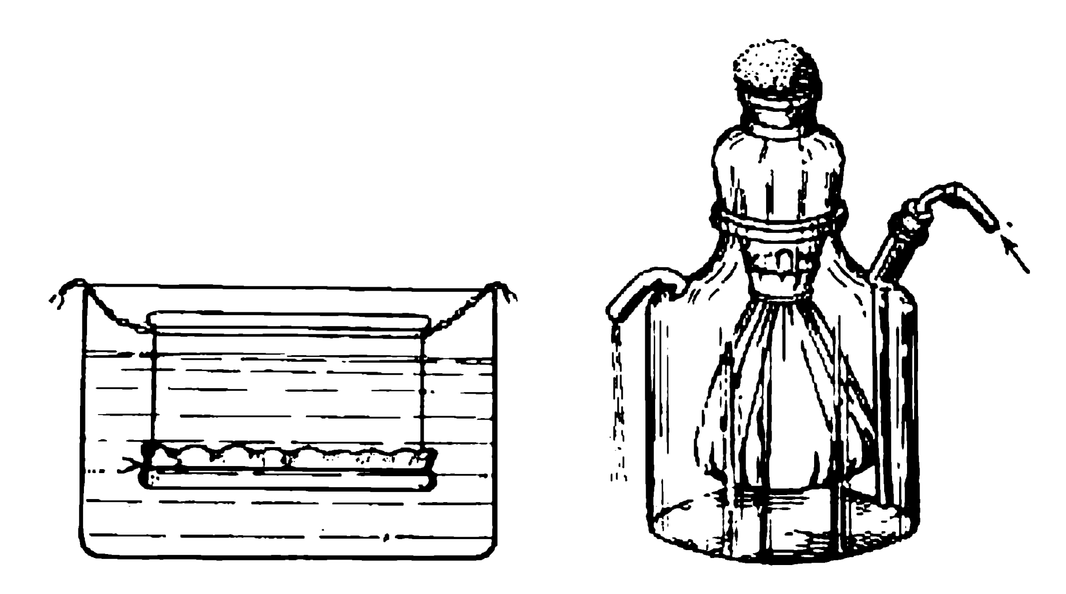


Fig. 170. Dialyseur simple

Fig. 171. Dialyseur à courant d'eau

trois compartiments : deux latéraux *1* et *1'*, et un central *2*. Les membranes *3* et *3'* qui séparent le compartiment central des compartiments latéraux ne laissent pas passer les particules colloïdales mais seulement l'eau et les ions de l'électrolyte. On fait passer de l'eau

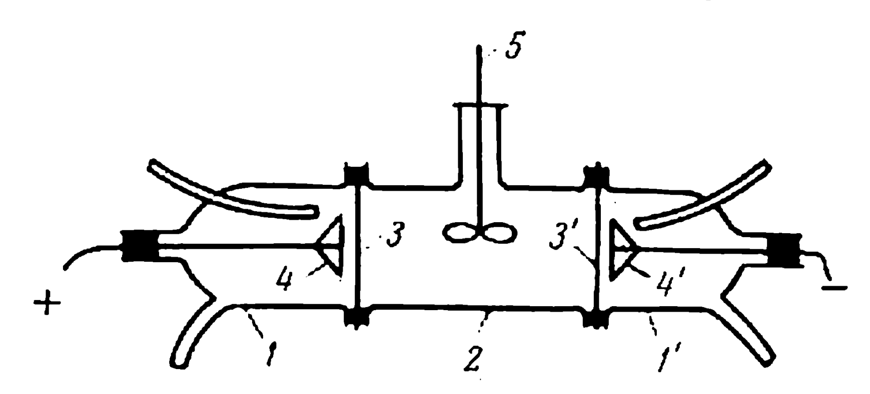


Fig. 172. Electrodialyseur

pure en permanence à travers les compartiments latéraux où plongent deux électrodes de platine *4* et *4'*. Lorsque le courant passe, les électrolytes en solution sont transportés sous forme d'ions vers les électrodes correspondantes avant d'être évacués par l'eau. La solution du compartiment central est brassée par l'agitateur *5*. La dialyse est bien plus rapide dans ces conditions.

Les principaux facteurs qui abaissent l'efficacité de la dialyse (et de l'électrodialyse) sont la diffusion inverse des ions à travers les membranes qui séparent les compartiments de l'électrodialyseur et l'accumulation, dans le produit à purifier, de très petites quantités d'impuretés contenues dans l'eau de lavage à la suite de leur passage dans le compartiment central (passage que le courant électrique intensifie).

Plusieurs modifications de cette méthode ont été proposées. Elles visent à éliminer ou à atténuer l'effet de ces facteurs. On a conçu des électrodialyseurs à plusieurs compartiments (cinq) qui permettent non seulement de purifier rapidement un sol, mais aussi

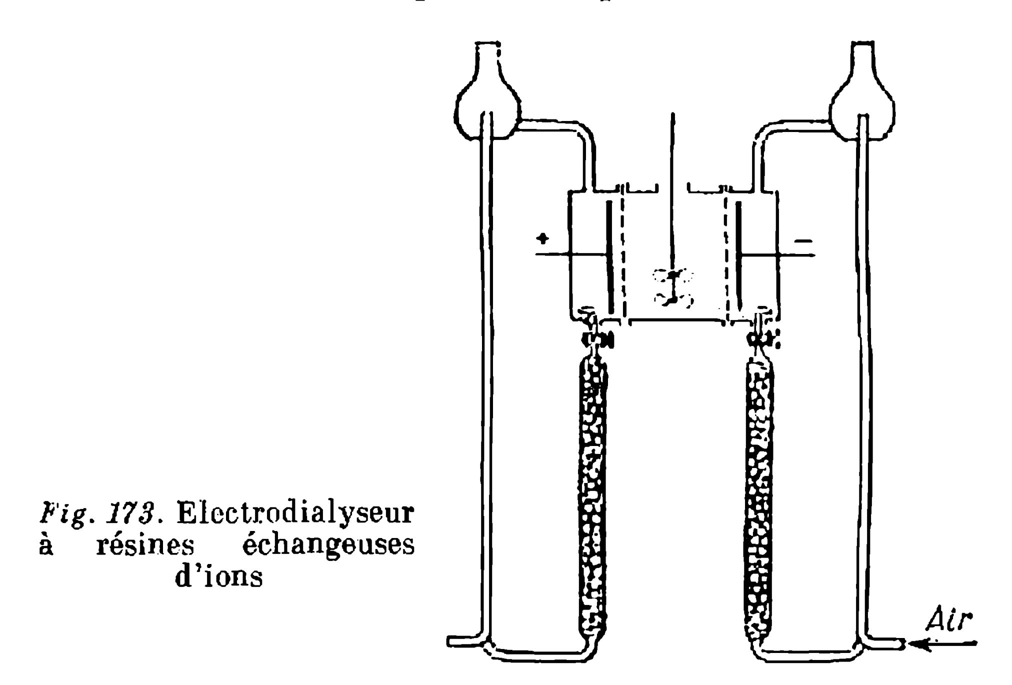


Fig. 173. Electrodialyseur à résines échangeuses d'ions

de concentrer les impuretés extraites. La fig. 173 représente un électrodialyseur utilisant des résines échangeuses d'ions pour purifier l'eau de lavage sortant de l'appareil, ce qui permet de se servir plusieurs fois de la même eau. Les phénomènes d'électrodialyse et d'électro-osmose sont liés aux propriétés superficielles des membranes et des diaphragmes correspondants.

§ 224. Propriétés optiques des systèmes colloïdaux. On avait remarqué depuis longtemps que le chemin d'un rayon lumineux traversant une solution colloïdale d'or absolument transparente devenait visible lorsqu'on l'observait latéralement sur un fond sombre. Ce phénomène constitue l'*effet Tyndall* (fig. 174) ; il résulte de la *diffusion* de la lumière par les particules colloïdales. Ce phénomène est certainement familier à tous ceux qui ont observé un fin faisceau de lumière traversant un local sombre, au cinéma par exemple, ou un faisceau de projecteur sur le fond sombre du ciel

nocturne. Le rayon n'est visible de côté qu'lorsqu'il rencontre en chemin un grand nombre de fines particules de poussière ou de brouillard qui diffusent la lumière.

La quantité de lumière diffusée par les particules colloïdales d'un certain sol permet de juger de leur concentration.

Le même phénomène de diffusion de la lumière par les particules colloïdales est à la base d'une méthode particulière d'étude des systèmes colloïdaux : l'*ultramicroscopie*. Nous voyons parfois à l'œil

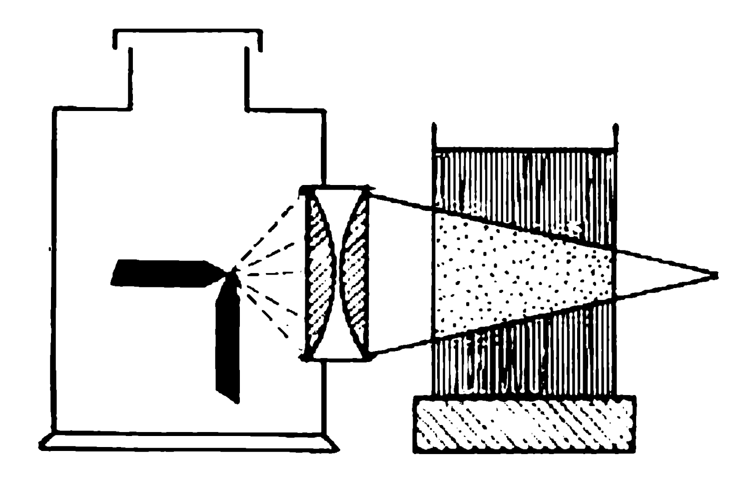


Fig. 174. Effet Tyndall

nu le scientillement des grains de poussière isolés dans un faisceau de lumière traversant une chambre sombre. Si on observe cet effet au microscope, on peut déceler aussi le scientillement dû aux particules colloïdales.

Un petit récipient à faces planes, la cuve *1*, contenant la solution colloïdale est éclairé latéralement par un faisceau intense de lumière concentré par la lentille *3* et provenant de l'arc électrique *2* ; on l'observe sur fond noir au microscope *4* (fig. 175). Dans ces conditions, chacune des particules colloïdales devient un point lumineux. A l'aide d'un ultramicroscope, il est possible de déterminer le nombre total des particules et d'en déduire leur concentration (c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume). Mais l'ultramicroscope ne permet pas de juger de leurs dimensions ni de leurs formes ; on observe seulement des points lumineux dont les centres sont les particules colloïdales. La cause en est que ces dernières sont de dimensions bien inférieures aux longueurs d'onde des rayons de lumière visible, puisque celles des rayons violets (dont la longueur d'onde est la plus courte) représentent encore à peu près 4 000 Å. Les particules colloïdales ont la faculté de disperser la lumière assez intensément, mais précisément de disperser et non de refléter. Aussi ces points lumineux ne révèlent rien sur leur forme ou leur grandeur. L'ultramicroscope a permis de calculer

les particules colloïdales favorisant ainsi l'étude des propriétés des colloïdes.

A l'aide du microscope électronique, qui n'utilise pas les rayons de lumière (c'est-à-dire les oscillations électromagnétiques) mais un

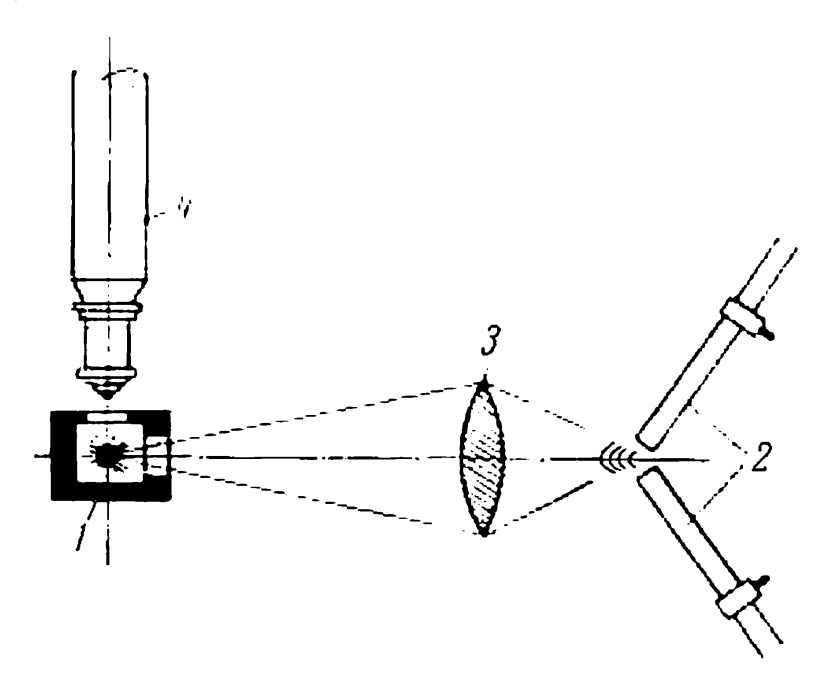


Fig. 175. Schéma d'un ultramicroscope

flux d'électrons, on parvient à atteindre des grossissements de l'ordre de 100 000-150 000 fois qui permettent de voir les particules colloïdales, ou plutôt leurs projections sur un écran.

Examinons la question de la couleur des solutions colloïdales. La couleur des substances est déterminée par leur aptitude à absorber sélectivement des rayons lumineux de telle ou telle longueur d'onde.

Dans les systèmes colloïdaux, il faut en plus tenir compte de l'effet de diffusion de la lumière par les particules colloïdales, qui est d'autant plus intense que la longueur d'onde de la lumière est plus courte, comme c'est le cas des rayons bleus et violets. Ce facteur se manifeste beaucoup plus faiblement que l'absorption sélective des oscillations d'une longueur d'onde déterminée, quoique son action ne soit pas du tout négligeable. Il en résulte que la majorité des solutions colloïdales incolores ont une couleur bleutée lorsqu'elles sont éclairées par la lumière réflechie (ou, plus précisément, diffusée). Dans la lumière transmise, elles sont orange ou rougeâtres, la lumière transmise perdant une partie des rayons bleus et violets. Si la substance de la phase dispersée est elle-même colorée, la solution colloïdale acquiert une coloration intense. Il en est ainsi, par exemple, des sols orange du sulfure d'arsenic ou des sols marron foncé d'hydroxyde ferrique. De plus, dans certains cas, le degré de dispersion a, lui aussi, une influence sur la couleur de la solution. Ainsi, les sols d'or ont une couleur rouge vif lorsque la dispersion est élevée ; leur couleur change à mesure que le degré de dispersion s'abaisse pour devenir bleu foncé à la coagulation.

§ 225. Propriétés générales des émulsions. *Les émulsions sont des systèmes dans lesquels le milieu de dispersion et la*

phase dispersée sont tous les deux à l'état liquide. Pour qu'une émulsion stable puisse se former, il est indispensable que ces liquides soient pratiquement non miscibles, ou qu'ils aient une solubilité suffisamment petite. La formation d'une surface de séparation exige toujours une dépense de travail et cette dernière est d'autant plus importante que la tension superficielle sur cette surface est grande. Aussi la constitution d'une émulsion est facilitée si on introduit dans le système des substances qui diminuent la tension superficielle en s'adsorbant sur la surface de séparation ; l'émulsion obtenue en devient d'ailleurs plus stable. De telles substances sont appelées *émulsifiants.*

Les émulsifiants ne font pas qu'abaisser la tension superficielle et doter les particules des charges électriques de même signe, ils peuvent stabiliser l'émulsion, en formant à la surface de séparation une pellicule compacte douée d'une certaine résistance mécanique. Ces pellicules empêchent les particules en contact de se réunir (*coalescence*) ; ce facteur peut même devenir plus important que l'action des charges électriques. Aussi on utilise comme stabilisateurs des savons ou d'autres substances qui forment des pellicules solides, en particulier, dans les émulsions concentrées où les émulsifiants qui confèrent la charge aux particules ne peuvent déjà plus en assurer la stabilité.

Considérons par exemple un système typique constitué d'eau et d'un liquide organique non polaire (ou peu polaire). Ce liquide sera simplement appelé *huile.* Nous désignerons par H-E les émulsions d'huile dans l'eau et par E-H les émulsions d'eau dans l'huile.

Un bon émulsifiant des systèmes H-E peut être le savon alcalin (sodique ou potassique), puisque ce dernier s'adsorbe sur la surface de séparation en abaissant la tension superficielle, mais aussi en formant dessus une pellicule compacte grâce à sa disposition régulière dans cette couche (§ 144) qu'il renforce ; la stabilité de l'émulsion s'en trouve encore élevée *.

Les savons des métaux di ou trivalents (calcium, magnésium, aluminium) jouent le même rôle pour les émulsions de type E-H. On a établi que les substances hydrophiles sont de bons émulsifiants pour les émulsions de type H-E et que les substances oléophiles le sont pour les émulsions de type E-H. Les savons alcalins sont hydrophiles, tandis que ceux des métaux di ou trivalents sont oléophiles, puisqu'ils sont solubles de façon privilégiée dans la phase peu polaire (l'huile).

A côté du savon, on trouve de bons émulsifiants parmi les autres substances tensio-actives hydrosolubles ou qui forment dans l'eau des sols lyophiles. Certaines substances protéiques entrent dans

* L'action émulsifiante du savon sur les graisses avec formation d'une émulsion de type H-E est largement utilisée dans le lavage, la lessive, etc.

cette catégorie. Aussi, à part le savon, les émulsifiants typiques en milieu aqueux sont la gélatine, la caséine, les acides alcoylsulfoniques supérieurs. Ainsi, l'émulsion de matières grasses * du lait de vache est stabilisée par la caséine ; des substances albuminoïdes jouent le même rôle pour le latex naturel (suc des plantes à caoutchouc).

La formation des pellicules compactes à la surface de séparation des phases augmentant la stabilité d'une émulsion, on conçoit que des émulsions dont les particules sont beaucoup plus importantes que dans le cas des solutions colloïdales ordinaires peuvent être, elles aussi, stables. Souvent, les particules des émulsions ont des dimensions de l'ordre de 10^{-5} cm et plus, si bien qu'on peut les discerner au microscope ordinaire. Ainsi, les dimensions des particules de graisse dans le lait de vache sont égales en moyenne à $5 \cdot 10^{-5}$ cm. Dans le cas d'une telle émulsion grossièrement dispersée, les émulsifiants peuvent être certains matériaux pulvérulents solides. L'action de ces matériaux tient le plus souvent à ce qu'ils sont mouillés sélectivement par l'une des phases (milieu de dispersion), ce qui leur permet de s'adsorber à la surface de séparation des phases en entourant complètement les particules en émulsion de l'extérieur. Les matériaux hydrophiles sont utilisés pour stabiliser les émulsions de type H-E et les substances hydrophobes pour les émulsions de type E-H (les substances hydrophobes sont en général oléophiles, c'est-à-dire qu'elles sont mouillées par les huiles).

Le verre, le gypse, les argiles, la craie sont des substances hydrophiles ; la suie, les sulfures et les iodures de plomb et de mercure, les substances organiques qui forment dans les huiles les sols lyophiles, etc., sont des substances hydrophobes.

Les particules des émulsions à dispersion grossière et faiblement concentrées peuvent, lorsque les densités relatives des phases sont très différentes, surnager ou se précipiter. Mais dans ce cas aussi elles conservent une structure d'émulsion formant ainsi une émulsion plus concentrée (par exemple, le repos du lait conduit à la formation de la crème).

Dans les émulsions fortement concentrées, le milieu de dispersion ne subsiste souvent que sous forme d'une fine pellicule entre les particules de l'émulsion. C'est précisément dans ces systèmes que la résistance mécanique de la pellicule s'oppose à la coalescence des particules **. Ils se rapprochent même des corps solides par leur

* La graisse des particules d'une telle émulsion est dans l'état d'un liquide surfondu.

** Ces systèmes sont parfois appelés *mousses*. Quoique dans les mousses ordinaires la phase dispersée soit un gaz et non un liquide comme dans les émulsions, dans les mousses tout comme dans les émulsions concentrées les particules de la phase dispersée ne sont séparées les unes des autres que par une fine pellicule du milieu de dispersion liquide ; cette structure analogue explique la similitude de certaines propriétés.

consistance et par leur aptitude à garder leur forme (sans se répandre).

Par exemple, on peut obtenir sous cette forme une émulsion de benzène dans l'eau, contenant 90 à 95 % de benzène (avec un émulsifiant actif).

La forme géométrique des particules des émulsions très concentrées peut différer sensiblement de la forme sphérique. On peut obtenir

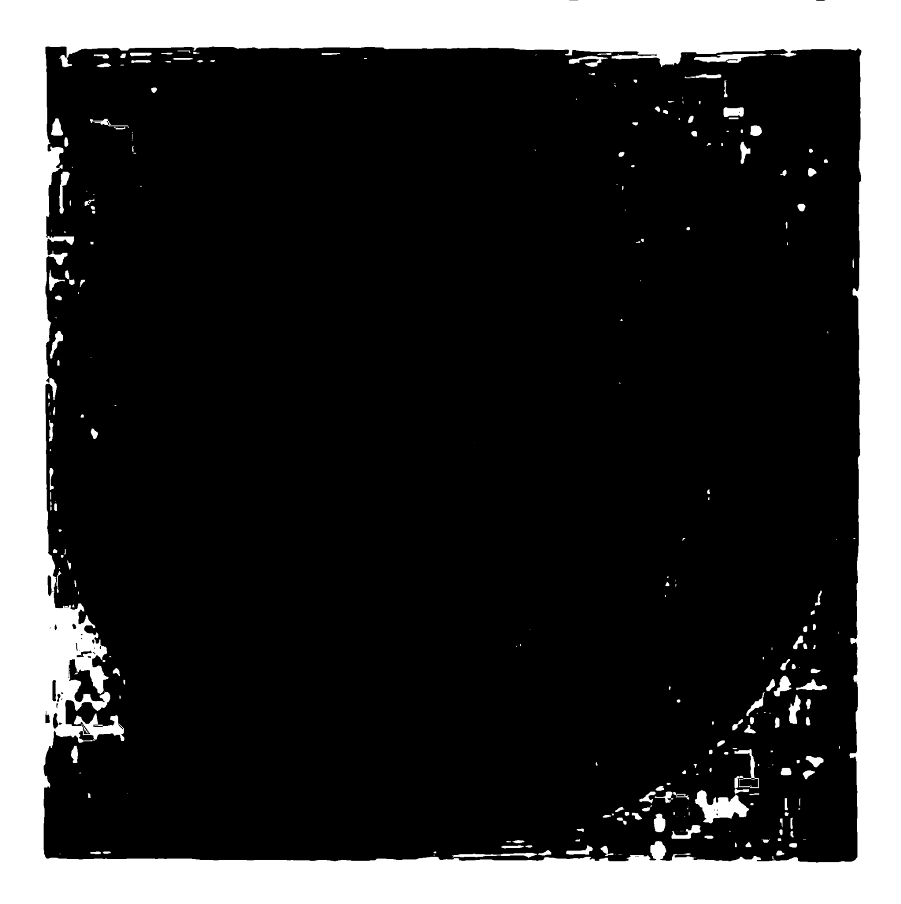


Fig. 176. Emulsion concentrée d'eau dans le caoutchouc (microphotographie)

par exemple des émulsions de paraffine dans l'eau, contenant jusqu'à 99 % de paraffine. Si les particules de paraffine conservaient une forme sphérique, un tel degré d'occupation du volume ne pourrait être atteint. Cela atteste que les particules en émulsion sont très déformables. La fig. 176 représente une microphotographie d'une émulsion concentrée d'eau dans le caoutchouc. Les intenses déformations des particules d'eau qui font apparaître des secteurs plans à la surface de ces dernières y sont clairement visibles. Les interfaces des particules voisines peuvent devenir planes dans d'autres systèmes très concentrés. Les particules sont alors des polygones irréguliers séparés les uns des autres par une fine pellicule du milieu de dispersion.

L'*inversion d'une émulsion* est un processus dans lequel la phase dispersée de l'émulsion considérée devient le milieu de dispersion, tandis que le milieu de dispersion se transforme en phase dispersée de la nouvelle émulsion; il peut s'agir de la transformation d'un système E-H en émulsion de type H-E ou inversement. Cette inversion d'une émulsion se produit par exemple dans une baratte, lorsqu'on transforme la crème en beurre.

Comme certains émulsifiants sont plutôt actifs pour les émulsions de type E-H et d'autres pour les émulsions inverses H-E, l'emploi d'un émulsifiant d'un type d'émulsion pour l'autre en favorise l'inversion. Ainsi, une émulsion de type H-E est stabilisée par du savon sodique; elle peut être transformée en émulsion E-H par une addition de sels de calcium; des savons calcaires oléophiles se forment qui stabilisent mieux, comme nous l'avons vu, l'émulsion de type E-H.

Le rapport des volumes des phases a une grande importance dans les inversions des émulsions. En effet, il existe, pour chaque concentration donnée du stabilisateur, un certain rapport limite (critique) des volumes et, lorsqu'il est violé, c'est une émulsion du type inverse qui devrait être formée. Mais cette dernière, si elle apparaît, se révèle d'habitude instable, puisque le stabilisateur précédent est peu actif dans son cas. Aussi on parvient à obtenir des émulsions fortement concentrées dans lesquelles le milieu de dispersion n'occupe qu'une très faible fraction du volume (5 à 10 %).

On rencontre souvent des émulsions de différentes espèces parmi les divers matériaux naturels ou artificiels. Les matières grasses du lait constituent une émulsion stabilisée par la caséine et d'autres substances. Le suc laiteux des végétaux est souvent une émulsion; c'est le cas, par exemple, du latex dans lequel les particules de caoutchouc qui forment l'émulsion sont stabilisées par diverses substances protéiques.

De nombreux produits pétroliers obtenus lors de la transformation du pétrole brut sont, eux aussi, des émulsions soit dans l'eau, soit dans le pétrole.

Certains produits et matériaux sont volontairement obtenus en émulsion. Ainsi, l'essence et certains autres liquides sont transformés, pour faciliter leur transport et leur conservation, en émulsions hautement concentrées constituant des produits solides. Beaucoup de denrées alimentaires sont aussi des émulsions.

CHAPITRE XVI

MÉTHODE DES ATOMES MARQUÉS ET ACTION CHIMIQUE DES RAYONNEMENTS

On examinera, dans ce chapitre, les questions relatives à la méthode des atomes marqués, aux réactions d'échange isotopique, à l'action chimique des radiations radioactives, etc. On suppose connues les notions fondamentales sur les phénomènes radioactifs, la nature des radiations radioctives, les réactions nucléaires, etc.

§ 226. Méthode des atomes marqués. On appelle *méthode des atomes marqués* (ou *méthode des indicateurs isotopiques*) *une méthode d'étude des processus ou des matériaux, fondée sur l'utilisation de certains isotopes d'un élément déterminé en qualité d'indicateur de l'évolution du processus.*

On utilise soit un isotope stable d'un élément donné, qui se distingue par sa masse de la masse moyenne des atomes de cet élément dans les composés naturels, soit un isotope radioactif. On introduit les composés de l'élément contenant l'isotope donné à l'état pur ou, du moins, sous une forme enrichie dans le processus et on contrôle le taux de l'isotope à différentes étapes, ce qui permet de surveiller la marche de la réaction. On suppose que le remplacement d'un isotope par un autre ne modifie pas sensiblement les propriétés des substances étudiées *. Dans les études chimiques, la méthode des atomes marqués est, le plus souvent, liée aux processus d'échange isotopique (§ 227).

Cette méthode est née à la suite de l'application des éléments radioactifs naturels comme indicateurs dans l'étude de divers processus ; elle a été fructueusement utilisée par F. Paneth et G. Hevesy (1913) et par Vl. Spitsyne (1917).

Plus tard, lorsqu'on est parvenu à séparer les isotopes de certains éléments, il fut possible de former divers composés contenant un élément donné sous forme d'un seul isotope (ou, du moins, enrichis en ce dernier) et de suivre, à leur aide, la marche des processus. Des applications particulièrement étendues attendaient l'hydrogène lourd (deutérium) à cause de la différence relativement importante des masses des isotopes léger et lourd de l'hydrogène. Pour étudier le comportement de l'oxygène, on utilise son isotope ^{18}O, pour le

* Cette hypothèse n'est pas tout à fait rigoureuse (en particulier, dans le cas de l'isotope de l'hydrogène), car la constante d'équilibre et la vitesse de réaction peuvent varier considérablement (*Tableau 61*).

carbone l'isotope ^{13}C, pour l'azote ^{15}N. Toutefois, par suite de la différence plus faible des masses des isotopes de ces éléments, la séparation d'un isotope à l'état pur est très malaisée, si bien que l'on se sert d'habitude non des isotopes purs mais de matériaux enrichis en ces derniers.

La méthode des atomes marqués a pris un nouvel essor lorsqu'on est parvenu à obtenir de nouveaux isotopes radioactifs des éléments dont les isotopes naturels sont non radioactifs (sodium, chlore, brome, soufre, phosphore, etc.). Le nombre des éléments susceptibles d'être utilisés dans la méthode des atomes marqués s'en est trouvé augmenté de plusieurs fois; la sensibilité de la méthode a aussi été améliorée, car la présence d'un isotope radioactif peut être décelée même si sa concentration est très petite, et ceci par des moyens assez simples. Ces avantages sont tellement marquants qu'à côté du deutérium, l'isotope radioactif artificiel de l'hydrogène, le tritium, a, lui aussi, trouvé de larges applications.

On trouvera, au *Tableau 60*, les caractéristiques des quelques isotopes les plus utilisés de certains éléments. La méthode des atomes marqués a eu des applications importantes et variées dans les expérimentations chimiques. Cette méthode permet d'étudier l'interaction des catalyseurs avec les substances réagissantes, la structure des molécules, le mécanisme des réactions chimiques, l'interaction des solutions et de leurs précipités, la diffusion dans les corps solides, les différents processus se déroulant dans les organismes végétaux ou animaux. L'utilisation des isotopes radioactifs a permis à A. Nesméianov d'élaborer des nouvelles méthodes de détermination de la pression de vapeur saturée des substances pures et de la pression partielle de la vapeur des solutions (on détermine des valeurs allant de 10^{-5} à 10^{-12} mm de mercure et même moins). Grâce au faible coût de certains isotopes radioactifs artificiels, la méthode des atomes marqués est de plus en plus largement utilisée dans les études portant sur divers domaines de la science et de la technique. Elle est employée pour suivre le déroulement des processus industriels, pour surveiller la qualité des produits et dans l'automation de la production. Cette méthode a encore de nombreuses applications en médecine et dans l'agriculture.

En plus de leur utilisation dans la méthode des atomes marqués, les isotopes radioactifs sont de plus en plus employés comme source de radiations dans l'industrie pour radiographier des objets métalliques (gammagraphie), dans les appareils de contrôle et de mesure, pour exciter certaines réactions chimiques sans élever la température (les processus de polymérisation en particulier), pour lutter contre l'électricité statique dans l'industrie (ioniseurs radioactifs), pour traiter les tumeurs malignes, stériliser diverses préparations, dans l'agriculture, etc.

Tableau 60

Propriétés de quelques isotopes radioactifs

Numéro d'ordre de l'élément	Isotope	Mode de désintégration	Période	Energie, MeV	
				particules β (maximale)	rayons γ
1	^{3}H	β^-	12,46 a	0,01795	Néant
6	^{11}C	β^+	20,42 mn	0,95	»
6	^{14}C	β^-	5568 a	0,155	»
11	^{24}Na	β^-, γ	14,97 h	1,390 *	1,37-2,75
15	^{32}P	β^-	14,2952 j	1,708	Néant
16	^{35}S	β^-	87,1 j	0,1691	»
19	^{42}K	β^-, γ	12,44 h	3,58	1,51
20	^{45}Ca	β^-	152 j	0,254	Néant
25	^{59}Fe	β^-, γ	45,1 j	0,462 *	1,10; 1,28
27	^{60}Co	β^-, γ	4,95 a	0,306	1,17; 1,33
30	^{65}Zn	β^+, γ	250 j	0,325	1,12
35	^{82}Br	β^-, γ	1,495 j	0,447	0,25-1,45
38	^{90}Sz	β^-	19,90 a	0,6	Néant
53	^{128}I	β^-, γ	24,99 mn	2,02	0,428
53	^{130}I	β^-, γ	12,6 h	1,03	0,42-0,74
53	^{131}I	β^-, γ	8,1409 j	0,608 *	0,08-0,72
55	^{137}Cs	β^-, γ	33 a	0,523	0,66
56	^{140}Ba	β^-, γ	12,80 j	1,0	0,03-0,05

* Des particules β^- à grande énergie sont émises en quantité insignifiante.

Lorsqu'on travaille avec des isotopes radioactifs, il est indispensable de respecter rigoureusement certaines règles et de prendre toutes les mesures de précaution, compte tenu de l'action nocive des rayonnements radioactifs sur l'organisme.

§ 227. **Les réactions d'échange isotopique.** *Les réactions d'échange isotopique sont des réactions qui ne sont qu'un échange d'isotopes entre les substances en interaction, si bien que les produits de réaction, qui sont identiques aux substances initiales par leur composition chimique, s'en distinguent par leur composition isotopique.*

Dans certaines conditions, les substances contenant divers isotopes d'un élément donné donnent lieu à un échange isotopique. Ainsi, lorsqu'on dissout l'acide chlorhydrique ordinaire HCl dans de l'eau lourde D_2O et qu'on sépare à nouveau la solution en ses composants, il apparaît que chacun d'eux contient les deux isotopes de l'hydrogène dans des proportions déterminées. Ainsi, il se pro-

duit, entre les composants de la solution, un échange isotopique que l'on peut représenter par les équations

$$HCl + D_2O \rightleftarrows DCl + HDO \qquad HCl + HDO \rightleftarrows DCl + H_2O$$

De telles expériences portant sur d'autres composés ont montré que lorsqu'on mélangeait de l'eau lourde avec de l'alcool méthylique, seul l'hydrogène hydroxyle de ce dernier participait à l'échange:

$$D_2O + CH_3OH \rightleftarrows HDO + CH_3OD$$

et que pour les mélanges d'eau lourde et d'acide acétique c'était l'hydrogène carboxyle:

$$D_2O + CH_3COOH \rightleftarrows HDO + CH_3COOD$$

L'hydrogène lié directement au carbone dans les molécules de ces substances n'intervient pas. Les mêmes résultats sont atteints dans d'autres cas. Dans les divers composés, seuls les atomes d'hydrogène susceptibles de se séparer, ne fût-ce que dans une très faible mesure, sous forme d'ions H^+ (par exemple dans l'alcool méthylique, suivant la réaction $CH_3OH \rightleftarrows CH_3O^- + H^+$) ou sous forme d'ions * OH^-, sont capables de participer à l'échange.

Les réactions d'échange isotopique ne se déroulent pas que dans les solutions. Un échange d'atomes d'hydrogène peut avoir lieu en phase gazeuse à haute température. Par exemple:

$$H_2 + 2DI \rightleftarrows D_2 + 2HI \qquad \text{(a)}$$

On connaît, de même, des réactions d'échange pour l'oxygène, l'azote, le carbone et d'autres éléments.

Bien sûr, l'utilisation de tel ou tel isotope ne rend pas la substance capable d'échanger des atomes. Si dans certaines conditions un échange isotopique se produit, cela signifie que les particules de la substance considérée peuvent, en général, échanger des atomes de l'élément donné avec le milieu ambiant. En utilisant un isotope déterminé, on ne fait que *révéler* cette faculté, s'ouvrant ainsi la possibilité d'étudier le processus d'échange, de mesurer sa vitesse et ses autres paramètres. La méthode de l'échange isotopique permet d'étudier et de caractériser quantitativement la mobilité des atomes d'un élément donné dans différentes substances et conditions.

Les réactions d'échange isotopique dépendent, pour l'essentiel, des mêmes facteurs que les réactions chimiques ordinaires. Une réaction d'échange isotopique spontanée tend toujours vers un état d'équilibre stable, correspondant aux conditions générales d'équilibre des systèmes thermodynamiques (par exemple, à température

* Dans ce cas, il est probable que l'aptitude des atomes d'oxygène de ces molécules à s'unir aux ions hydrogène intervient pour former par exemple des ions $CH_3OH_2^+$.

et à pression constantes, la condition d'équilibre est que l'énergie de Gibbs soit minimale). La vitesse d'une réaction d'échange isotopique dépend de la concentration des substances réagissantes, de la température, de l'énergie d'activation et des autres facteurs; on peut la modifier à l'aide de catalyseurs adéquats ou en faisant varier la température ou la concentration.

Dans les réactions d'échange isotopique, l'équilibre correspond à une répartition déterminée de l'isotope entre les molécules des substances réagissantes pour les conditions considérées. Ainsi, dans le cas

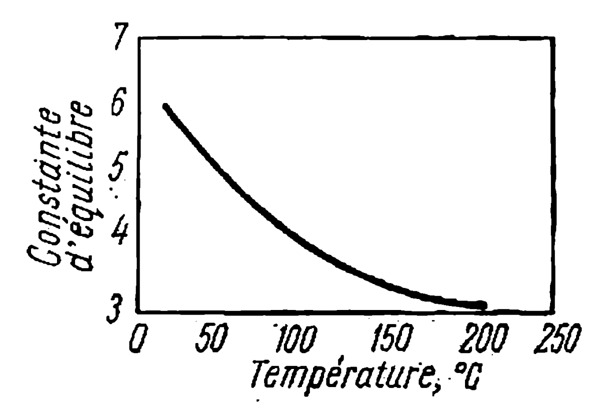


Fig. 177. Variation de la constante d'équilibre de la réaction $NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2$ en fonction de la température

de la réaction (a), l'équilibre correspond à une certaine répartition des atomes de deutérium et de protium (c'est-à-dire de l'isotope léger de l'hydrogène dont le nombre de masse est égal à l'unité) entre les molécules d'hydrogène et d'iodure d'hydrogène qui est caractérisée par la constante d'équilibre:

$$K_p = \frac{p_{D_2} \cdot p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{DI}^2}$$

Lors de la découverte du phénomène d'isotopie, on considérait que les isotopes étaient absolument identiques par leurs propriétés chimiques. Mais alors, la constante d'équilibre devait être égale à l'unité dans toute réaction d'échange isotopique, quelles que soient les conditions. En fait, les constantes d'équilibre de ces réactions sont différentes de l'unité (quoiqu'elles en soient voisines) et varient suivant les réactions (*Tableau 61*).

C'est que les propriétés chimiques des atomes dépendent quand même de la masse du noyau (*effet isotopique*), bien qu'elles soient déterminées, pour l'essentiel, par sa charge (cf. §§ 13 et 14). Pour la majorité des éléments, ces différences de propriétés ne sortent pas des limites de la sensibilité des méthodes d'étude ordinaires; elles ne se manifestent que lorsqu'on recourt à des méthodes très précises. Cependant, dans le cas des éléments légers et, en particu-

Tableau 61

Constantes d'équilibre de quelques réactions d'échange isotopique

Réaction	Conditions d'échange	Isotopes échangés	T °K	Constante d'équilibre K_p
$H_2+D_2 \rightleftarrows 2HD$	Réaction gazeuse	H, D	298	3,26
$H_2+T_2 \rightleftarrows 2HT$	» »	H, T	300-400	2,87
$HD+H_2O \rightleftarrows HDO+$ $+H_2$	Gaz-liquide	H, D	298	3,87
$HD+H_2O \rightleftarrows HDO+$ $+H_2$	Réaction gazeuse	H, D	298	3,62
$D_2+H_2O \rightleftarrows D_2O+H_2$	Gaz-liquide	H, D	228	11,10
$HD+NH_3 \rightleftarrows NH_2D+$ $+H_2$	Réaction gazeuse	H, D	298	5,83
$HDO+NH_3 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows NH_2D+H_2O$	» »	H, D	298	1,61
$2DI+H_2 \rightleftarrows D_2+2HI$	» »	H, D	300	1,109
$2H_2{}^{18}O+C^{16}O_2 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows C^{18}O_2+H_2{}^{18}O$	Gaz liquide	^{16}O, ^{18}O	298	1,090
$^{30}SiF_6^{2-}+{}^{28}SiF_4 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows {}^{28}SiF_6^{2-}+{}^{30}SiF_4$	Gaz-solution	^{28}Si, ^{30}Si	300	1,002
$^{118}SnCl_6^{2-}+{}^{120}SnCl_4 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows {}^{120}SnCl_6^{2-}+$ $+{}^{118}SnCl_4$	» »	^{120}Sn, ^{118}Sn	300	1,00025

lier, de l'hydrogène (par suite de la grande différence relative des masses des isotopes de l'hydrogène), les différences de propriétés se manifestent plus sensiblement. La fig. 177 représente les variations de la constante d'équilibre de la réaction

$$NH_3+HD \rightleftarrows NH_2D+H_2$$

en fonction de la température.

Les réactions d'échange isotopique sont utilisées dans certains procédés de séparation et d'enrichissement des isotopes et dans la méthode des atomes marqués.

Ainsi, à l'aide de l'isotope de l'oxygène ^{18}O il est possible d'étudier l'échange des atomes d'oxygène entre un oxyde cristallin et l'oxygène gazeux et de déterminer ainsi la mobilité de l'oxygène dans les divers oxydes (ou sels).

L'étude de ces processus a permis d'établir que MnO_2 manifeste une aptitude à échanger de l'oxygène à 200°, MgO à 360°, NiO à 600° et le quartz à 800 °C. Une telle mobilité des atomes d'oxygène révèle que dans les conditions données l'oxyde peut déjà se dissocier (quoique très faiblement) et que l'équilibre entre l'oxyde et l'oxygène est de nature dynamique. Certains oxydes échangent leurs atomes d'oxygène plus facilement avec les vapeurs d'eau qu'avec l'oxygène

gazeux. Il semble que cela tient au fait que l'équilibre dynamique dans les processus d'hydratation des oxydes est atteint plus facilement que lors de leur dissociation. Ainsi, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 commence à échanger des atomes d'oxygène avec les vapeurs d'eau à la température ambiante et entre 360 et 600° avec l'oxygène gazeux (suivant l'échantillon de Al_2O_3).

§ 228. Cinétique des processus radioactifs. Lorsqu'on utilise des isotopes radioactifs comme indicateurs de l'évolution d'un certain processus, il ne faut pas oublier, si on veut le caractériser quantitativement par la variation de l'intensité du rayonnement, que cette dernière s'affaiblit constamment avec la désintégration progressive des isotopes; il faut donc introduire les corrections correspondantes dans les données expérimentales. De plus, on tiendra compte du fait que les atomes d'autres espèces formés à la suite de la désintégration de l'isotope considéré sont, dans le cas général, eux aussi, radioactifs.

On a déjà cité (§ 192) un exemple d'application des équations de la cinétique des réactions du premier ordre aux processus radioactifs. Dans la théorie des processus radioactifs, on désigne en général par λ la grandeur qui correspond à la constante de vitesse d'une réaction chimique k et on l'appelle *constante radioactive* du processus ($\lambda = k$). On emploie aussi son inverse $\theta = \frac{1}{\lambda}$, la *durée moyenne de vie*. D'habitude, la vitesse d'un processus radioactif est caractérisée par la donnée de la période τ qui est liée aux grandeurs précédentes par la relation $\tau\lambda = \frac{\tau}{\theta} = 0{,}69\,315$. Les équations cinétiques fondamentales s'expriment sous la forme:

$$\left.\begin{aligned} N = N_0 e^{-\frac{t}{\theta}} = N_0 e^{-\lambda t} \\ \ln\frac{N}{N_0} = -\frac{t}{\theta} = -\lambda t \quad \text{ou} \quad \log\frac{N}{N_0} = -0{,}4343\lambda t \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XVI, 1)}$$

où N_0 et N sont respectivement le nombre d'atomes d'une certaine espèce au moment initial (c'est-à-dire lorsque $t_0 = 0$) et à l'instant t.

Au lieu du rapport des nombres d'atomes, on peut recourir au rapport de grandeurs qui leur sont proportionnelles: masses, etc. On sait que l'intensité d'un rayonnement émis par les atomes d'une espèce donnée est, elle aussi, proportionnelle à la quantité de ces atomes. Par conséquent, on peut remplacer, dans l'équation (XVI, 1), le rapport des nombres d'atomes par le rapport des intensités du rayonnement:

$$\left.\begin{aligned} \log\frac{I}{I_0} = -0{,}4343\lambda t \\ \text{ou} \qquad \\ \ln I = \log I_0 - 0{,}4343\lambda t \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XVI, 2)}$$

La dernière équation établit une dépendance linéaire entre log I et le temps (fig. 178).

Toutes ces relations sont de nature statistique; elles ne sont valables que pour les systèmes composés d'un grand nombre de particules. Des fluctuations se manifestent lorsque ce nombre n'est pas très important.

En plus des calculs simples, examinés dans l'exemple du § 192, ces relations s'appliquent très bien à la solution de problèmes plus

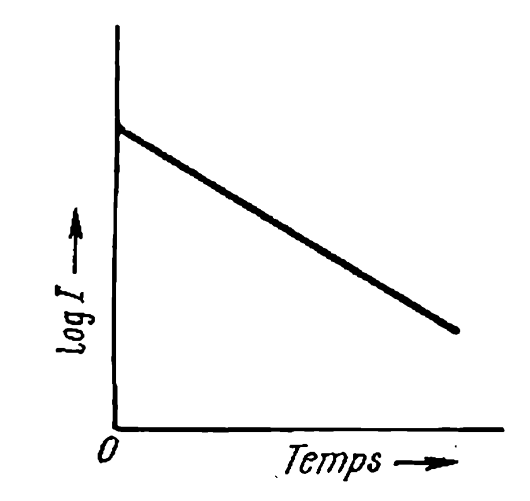


Fig. 178. Variation de l'intensité du rayonnement en fonction du temps

ardus dans lesquels la substance considérée contient deux ou plusieurs espèces d'atomes radioactifs. Dans ce cas, log I n'est plus en général une fonction linéaire du temps.

Examinons par exemple un de ces problèmes dans lequel l'un des éléments radioactifs provient de l'autre.

Soit un élément radioactif A (ou plus exactement une espèce d'atomes A) se transformant successivement en B et C:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\lambda_1} \mathrm{B} \xrightarrow{\lambda_2} \mathrm{C}$$

Désignons par $N_{0,\,\mathrm{A}}$ et $N_{0,\,\mathrm{B}}$ les nombres d'atomes des éléments A et B au moment initial et par N_{A} et N_{B} les nombres d'atomes de ces éléments à un certain instant t. Le nombre d'atomes de l'élément A, qui existe à l'instant t, est déterminé par l'égalité

$$N_{\mathrm{A}} = N_{0,\,\mathrm{A}} e^{-\lambda_1 t} \qquad \text{(XVI, 3)}$$

Le nombre d'atomes de l'élément B, à l'instant t, est la somme du nombre d'atomes $N_{m,\,\mathrm{B}}$, qui reste sur le nombre initial des atomes de B, et du nombre d'atomes $N_{n,\,\mathrm{B}}$ de cet élément formés à partir de A, diminuée du nombre d'atomes qui se sont transformés en atomes de l'élément C. $N_{m,\,\mathrm{B}}$ est déterminé, de même, par

$$N_{m,\,\mathrm{B}} = N_{0,\,\mathrm{B}} e^{-\lambda_2 t}$$

tandis que $N_{n,\,B}$ est donné par

$$N_{n,\,B} = N_{0,\,A} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

Ainsi, le nombre total des atomes de l'élément B, à l'instant t, est déterminé par l'égalité

$$N_B = N_{0,\,B} e^{-\lambda_2 t} + N_{0,\,A} \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$N_{m,\,B}$ décroît sans arrêt avec le temps, tandis que $N_{n,\,B}$ varie suivant une loi plus complexe. Au moment de départ, il est égal à 0, ensuite il croît lentement pour passer par un maximum avant de décroître. La nature de toutes ces variations dépend, avant tout, du rapport des valeurs de λ_1 et λ_2 et du rapport des quantités initiales des éléments A et B. Si l'élément B est absent au moment initial, sa teneur est complètement déterminée par le nombre $N_{n,\,B}$. La cinétique de ces processus est analogue à celle des réactions chimiques successives (§ 194) dans le cas particulier des réactions monomoléculaires. Les courbes du type de la courbe c_B de la fig. 149 (p. 467) peuvent exprimer le taux de l'élément B dans le cas où il est absent au moment de départ.

Il convient de distinguer deux cas lorsqu'on considère la cinétique de ces processus:

1) pour $\lambda_1 > \lambda_2$, l'élément A s'épuise complètement avant l'élément B;

2) pour $\lambda_1 < \lambda_2$, les deux éléments sont contenus dans le système jusqu'à leur épuisement complet et il s'établit entre eux, au cours du processus, une relation constante telle que:

$$\lim \frac{N_B}{N_A} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \qquad \text{(XVI, 4)}$$

Un tel état s'appelle un *équilibre mobile* (ou *transitoire*). Lorsque λ_1 est beaucoup plus petit que λ_2, cette relation peut se mettre sous la forme plus simple:

$$\lim \frac{N_B}{N_A} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad \text{ou} \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

Dans ces cas, le nombre d'atomes de l'élément B qui se forment par unité de temps est égal au nombre de ses atomes qui se désintègrent dans le même temps, si bien que la quantité des atomes de l'élément B reste invariable. Cet état s'appelle *équilibre radioactif*.

§ 229*. Action chimique des rayons X et des rayonnements nucléaires. L'examen de ces questions est du domaine de la chimie des

radiations *. *La chimie des radiations s'emploie à étudier l'action chimique des radiations de grande énergie* : oscillations électromagnétiques de fréquence élevée (rayons X et rayons γ), et des particules douées d'une grande énergie (électrons, neutrons, protons, particules α, etc.). Ces problèmes ont pris une grande importance avec le développement actuel de la physique nucléaire.

L'examen des réactions chimiques excitées par la lumière visible ou les rayons infra-rouges et ultraviolets, c'est-à-dire par des oscillations dont les longueurs d'onde vont de 1 000 à 10 000 Å, constitue le domaine de la photochimie (§ 206). L'énergie de ces oscillations se situe entre 1,2 et 12 eV. L'absorption de ces rayonnements intensifie les mouvements de rotation des molécules ou les vibrations des atomes et des groupes d'atomes qui constituent une molécule; elle peut exciter les électrons des couches externes des atomes. Les électrons les plus faiblement liés peuvent être arrachés sous l'action de radiations de plus courtes longueurs d'onde. Lors de l'absorption des rayons X dont l'énergie est bien supérieure, ce sont au contraire les électrons des couches internes de l'atome qui sont excités ou arrachés. Aussi l'action chimique des rayons X se distingue profondément de celle de la lumière visible ou des rayons infrarouges et ultraviolets.

Bien que l'action chimique des rayons X soit très importante, ses caractères spécifiques tiennent dans la majorité des cas aux processus secondaires. Les processus primaires sont la séparation des électrons, souvent accompagnée de la rupture des liaisons entre les atomes d'une molécule avec formation de radicaux libres et d'atomes à valence non saturée. Les transformations suivantes conduisent souvent à l'émission d'oscillations électromagnétiques de la partie ultraviolette ou visible, qui provoquent à leur tour des réactions photochimiques. La formation d'atomes et de radicaux libres déclenche parfois une chaîne de transformations successives.

Considérons par exemple l'action des rayons X sur l'eau et les solutions aqueuses. L'irradiation de l'eau absolument pure par les rayons X ne fait apparaître aucune substance nouvelle, mais lorsque des substances dissoutes y sont contenues à l'état d'impuretés (oxygène atmosphérique), le résultat final peut être différent.

Sous l'action des rayons X, les molécules d'eau sont activées, apparemment avec la formation d'hydroxyle libre $OH\cdot$ et d'atomes d'hydrogène $H\cdot$ (non d'ions !), suivant la réaction

$$H_2O = H\cdot + OH\cdot$$

* La chimie des radiations doit être distinguée de la radiochimie consacrée à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques des éléments et des atomes radioactifs, aux méthodes de leur séparation et de leur concentration, ainsi qu'à leur application dans différentes recherches.

Une partie de ces derniers se recombinent en molécules d'eau :

$$H\cdot + OH\cdot = H_2O$$

Mais une autre partie a le temps de réagir suivant les réactions

$$H\cdot + H\cdot = H_2$$
$$OH\cdot + OH\cdot = H_2O_2$$
$$OH\cdot + H_2 = H_2O + H\cdot$$
$$H\cdot + H_2O_2 = H_2O + OH\cdot$$

Dans les deux dernières réactions, les molécules de H_2 et de H_2O_2 (eau oxygénée), qui se sont formées à la suite des deux premières réactions, se décomposent à nouveau pour former de l'eau. Ce n'est qu'après une longue exposition qu'une certaine partie des molécules d'eau oxygénée peut se décomposer avec un dégagement d'atomes d'oxygène, dont la majeure partie forme des molécules d'eau, en réagissant avec des atomes d'hydrogène. En définitive, l'eau se conserve après toutes ces transformations successives sans que sa composition se soit modifiée.

Pendant l'irradiation, il s'établit dans l'eau une certaine *concentration stationnaire* de l'hydrogène et de l'eau oxygénée, qui dépend de l'intensité de l'irradiation. Elle est très faible, de l'ordre de quelques micromoles par litre.

La présence dans l'eau de substances dissoutes augmente habituellement la concentration stationnaire. Certaines substances dissoutes sont oxydées ou réduites dans ces processus. Les substances organiques se décomposent en dégageant de l'hydrogène et du gaz carbonique. La concentration stationnaire de l'hydrogène et de l'eau oxygénée s'élève, par exemple lorsqu'on dissout dans l'eau des petites quantités de bromure ou d'iodure de potassium. Cependant, il n'y a pas, dans ce cas, de dégagement de brome ou d'iode.

Il semble que les causes de l'élévation de la concentration stationnaire de l'hydrogène et de l'eau oxygénée sous l'action des ions brome ou iode soient typiques de nombreuses substances facilement oxydables ou réductibles. Ainsi, les ions brome réagissent avec les radicaux $OH\cdot$, formant des ions hydroxyle et des atomes libres d'halogène :

$$Br^- + OH\cdot = Br\cdot + OH^-$$

Les atomes d'halogène se transforment de nouveau en ions en se combinant avec les atomes (mais non avec les molécules) d'hydrogène :

$$H\cdot + Br\cdot = H^+ + Br^-$$

tandis que les ions H^+ et OH^- forment des molécules d'eau :

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Une partie des atomes de brome se combine en molécules de Br_2 :

$$Br\cdot + Br\cdot = Br_2$$

ce qui conduit à de nouvelles transformations :

$$Br_2 + H\cdot = Br\cdot + H^+ + Br^-$$

Il est possible que, dans une certaine mesure, il se produise une interaction entre les atomes de brome et les ions hydroxyle avec formation d'ions hypobromite BrO^-, mais ces derniers se transforment de nouveau en ions Br^- dans les processus secondaires. En définitive, les ions brome sont régénérés, mais la concentration stationnaire de l'hydrogène et de l'eau oxygénée devient plus élevée. Il semble que les autres substances dissoutes, facilement oxydables ou réductibles, soient douées des mêmes propriétés.

Lorsqu'on emploie des rayons à une plus grande énergie, la concentration stationnaire de l'hydrogène augmente, et celui-ci peut même se dégager à l'état libre ; l'eau oxygénée peut se décomposer, elle aussi, en dégageant de l'oxygène (cela dépend du potentiel d'oxydo-réduction du milieu). Cet exemple montre que même un système aussi simple que l'eau ou les solutions aqueuses de bromure de potassium devient le siège, sous l'action des rayons X, de tout un ensemble complexe de processus. Dans d'autres cas, les atomes d'oxygène participent à la réaction. On connaît mal la cinétique de ces combinaisons d'interactions.

La décomposition chimique des substances sous l'action des radiations nucléaires s'appelle *radiolyse*. L'irradiation de l'eau et des solutions aqueuses par des rayons γ ou par un flux d'électrons de grande énergie ou encore par des particules α a une action semblable à celle des rayons X. Comme l'énergie de ces rayons ou de ces particules est plus grande que celle des rayons X, la concentration stationnaire de l'hydrogène et de l'eau oxygénée est dans ce cas plus élevée ; il en résulte un dégagement d'hydrogène et d'oxygène. Le rayonnement γ de ^{60}Co et la radiolyse consécutive de l'eau provoquent un échange d'atomes d'hydrogène entre l'eau et l'hydrogène lourd qui y est dissous ; la nature du processus dépend du pH du milieu.

L'étude de l'action chimique des radiations à énergie élevée a conduit à la découverte d'une série de relations intéressantes. Naturellement, les règles les plus simples jouent pour les gaz.

Sous l'action d'un rayonnement à énergie élevée, les molécules de gaz donnent, elles aussi, naissance à différentes particules : atomes, radicaux, ions et molécules excitées. L'apparition de radicaux et d'ions provoque, en général, des transformations chimiques secondaires. L'excitation des molécules ne conduit à des réac-

tions secondaires que si l'énergie d'excitation est plus élevée que la barrière énergétique de la réaction.

L'une des actions primaires les plus simples des particules de grande énergie sur une molécule est l'arrachement d'un de ses électrons, ce qui transforme la molécule en ion chargé positivement.

L'énergie de la particule originelle est dépensée dans les processus suivants: destruction de la liaison entre l'électron et l'ion positif formé, transmission d'une énergie cinétique à l'électron et excitation de l'ion ainsi formé.

On trouvera plus bas quelques paramètres relatifs aux processus d'ionisation des molécules d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de gaz carbonique:

	H_2	O_2	N_2	CO_2
Quantité moyenne d'énergie dépensée, eV	35,6	32,3	36,0	34,1
Potentiel d'ionisation des molécules, eV	15,4	12,2	15,6	14,4
Energie dépensée pour l'ionisation, en %	43	38	43	42

Le potentiel d'ionisation de ces molécules caractérise la quantité d'énergie nécessaire à la rupture de la liaison. La quantité moyenne d'énergie dépensée pour l'ionisation est, dans tous ces cas, plus de deux fois plus grande que l'énergie de liaison de l'électron. L'énergie restante est employée, en premier lieu, dans les divers processus d'excitation et pour communiquer à l'électron arraché une énergie cinétique élevée. Enfin, elle se diffuse lors des chocs élastiques avec les autres particules, c'est-à-dire qu'elle va à échauffer la substance.

Suivant les conditions de l'interaction, l'électron émis (secondaire) peut être doué d'une énergie cinétique très variable: elle va de la valeur qui correspond à l'agitation thermique des particules à la température considérée jusqu'à une valeur proche de l'énergie de la particule active (primaire). La fig. 179 représente la répartition des électrons secondaires suivant leurs énergies, lorsqu'ils se séparent sous l'action d'électrons primaires jouissant d'une énergie de 1 MeV. Ces données montrent que la majorité des électrons dégagés ont une énergie inférieure à 6 eV. Aussi, une seule particule primaire donne naissance, en moyenne, à un nombre d'électrons secondaires compris entre 10 000 et 100 000. Par suite, l'interaction chimique est due, le plus souvent, non à l'action directe de la particule à énergie élevée, mais à celle des électrons secondaires (ou des autres particules secondaires).

Les molécules peuvent aussi se transformer en ions négatifs, *en s'associant* des électrons lents.

Sous l'action des particules à grande énergie, il peut se produire une excitation des molécules. Suivant le niveau d'excitation, ces molécules peuvent se dissocier partiellement en formant des atomes ou des radicaux libres. Souvent, le nombre d'atomes et de radicaux qui apparaissent lors d'une irradiation dépasse le nombre de paires d'ions formés. Le nombre des particules excitées est environ de 2 à 3 fois supérieur au nombre d'ions, car la quantité d'énergie

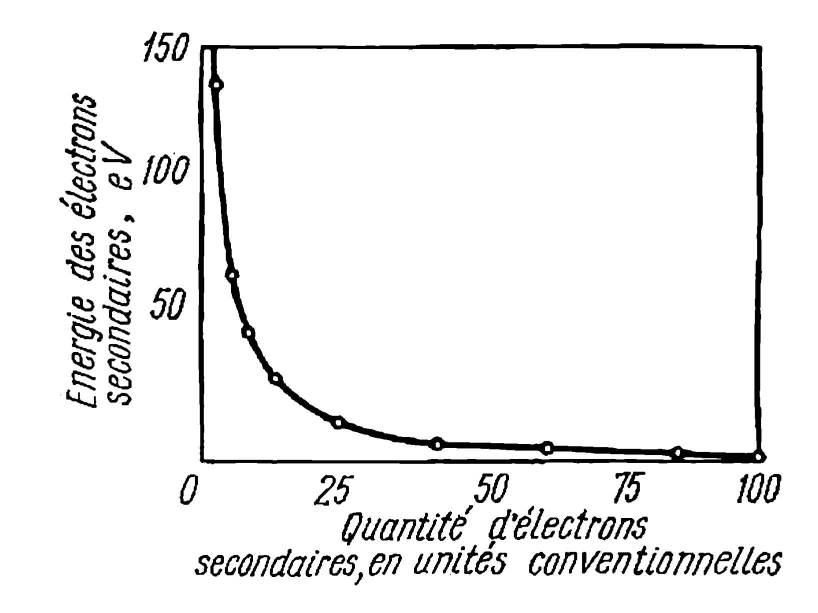


Fig. 179. Répartition des électrons secondaires suivant leur énergie, l'énergie de l'électron primaire étant de 1 MeV

nécessaire pour l'excitation est inférieure à l'énergie d'ionisation. Ces molécules peuvent entrer en réaction chimique si le niveau d'excitation est suffisant.

Considérons, par exemple, l'action des radiations sur l'hydrogène. Lorsque des molécules d'hydrogène sont soumises à un bombardement électronique de grande énergie, les transformations suivantes peuvent se produire :

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^* \longrightarrow H + H$$

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^* \longrightarrow H_2 + h\nu$$

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^+ + e^-$$

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^* \longrightarrow H^+ + H + e^-$$

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^* \longrightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$$

A la suite de ces transformations, il peut apparaître des molécules d'hydrogène excitées, des protons doués d'une grande énergie ciné-

tique, des ions positifs H_2^+ et une petite quantité d'ions négatifs H_2^- et d'ions H_3^+. Apparemment, ces ions sont formés suivant la réaction $H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$.

De nos jours, les études quantitatives de la cinétique des réactions chimiques par radiation ne cessent de se développer. Considérons par exemple la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en milieu liquide sous l'action des radiations de grande énergie. Différents savants se sont consacrés à son étude. V. Tchernykh,

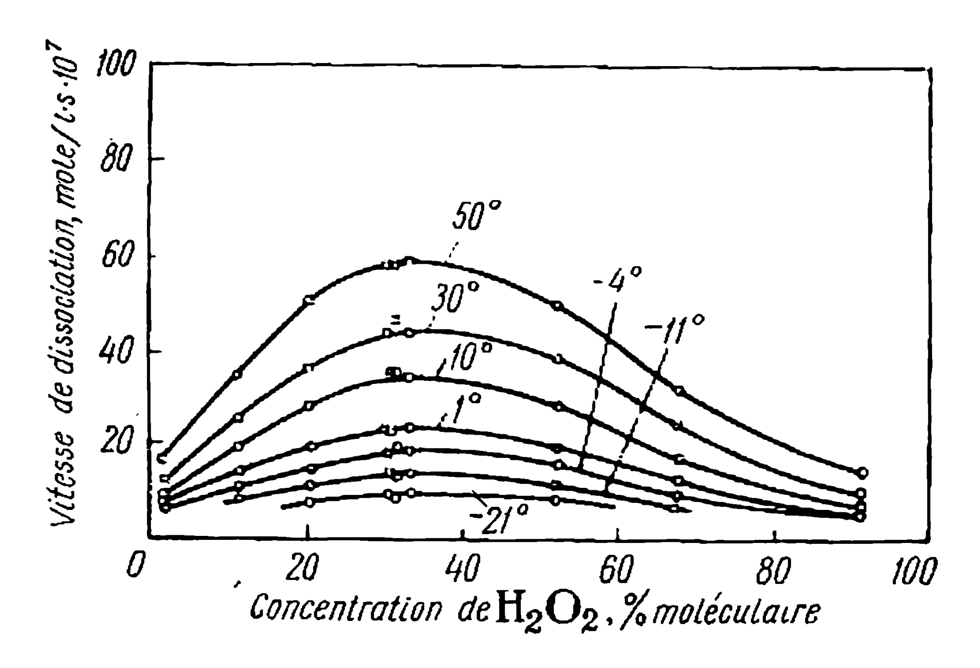


Fig. 180. Variation de la décomposition de l'eau oxygénée en fonction de sa concentration en solution aqueuse (sous l'action du rayonnement γ)

S. Pchégetski et G. Turikov ont étudié la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée en solution aqueuse sous l'action de rayons γ.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de réaction dépend fortement de la concentration de l'eau oxygénée (fig. 180), le maximum de la vitesse étant atteint pour une concentration de 35 à 40 % mol. La vitesse de réaction augmente avec la température: le logarithme de la vitesse est une fonction linéaire de l'inverse de la température. Aux environs de 10 °C, la droite fait un angle par suite de l'influence de la diffusion. L'énergie d'activation d'une réaction par radiation pure est égale à 6,5 kcal/mole; cette grandeur est proche de l'énergie d'activation de cette réaction effectuée sous forme photochimique. Lors d'une réaction par radiation, la vitesse varie en fonction de la concentration de la même façon que pour l'eau oxygénée décomposée photochimiquement ou thermiquement. Cela montre que la cinétique de la réaction ne dépend pas, dans tous ces cas, de la nature de l'excitation et qu'elle est déterminée par le mode de développement des chaînes de réaction.

La méthode d'excitation par radiation commence à trouver des applications de plus en plus larges dans les réactions chimiques et, en particulier, lorsqu'il s'agit d'exciter des processus dans lesquels les interactions se produisent en chaîne. Nous avons déjà rencontré ce phénomène dans l'étude des réactions en chaîne et nous l'observerons pour les processus de formation et de transformation des hauts polymères.

Dans la plupart des réactions par radiation pures, l'absorption d'une énergie de 100 eV intéresse une à cinq molécules, mais on rencontre des réactions où cette énergie intéresse 0,1 ou 15 molécules. A l'heure actuelle on élabore, en chimie des radiations, des méthodes permettant de contrôler l'action des radiations en élevant la sensibilité du système réactif à l'action de l'irradiation dans le sens désiré (sensibilisation) ou, au contraire, en l'abaissant.

Des radiations de grande énergie peuvent provoquer des transformations dans les noyaux atomiques eux-mêmes. Les réactions nucléaires sont parfois accompagnées du dégagement d'une très grande quantité d'énergie; des atomes ou des ions doués d'une énergie cinétique élevée se séparent alors des molécules (ou du réseau cristallin). Ces atomes sont appelés *atomes chauds*. Ils peuvent réagir de la façon la plus diverse avec les particules environnantes.

En se déplaçant dans les cristaux pendant les premiers instants (de l'ordre de 10^{-13} s), un tel atome arrache sur son chemin d'autres atomes et leur communique une quantité d'énergie suffisante à les faire agir sur les atomes voisins et à les exciter. Cela est lié à une sorte de décomposition ou de fusion du cristal dans un faible élément de volume. En y dépensant une partie considérable de son énergie excédentaire, l'atome ne peut ensuite agir que sur les atomes placés directement sur son chemin et il se refroidit. Il peut alors s'éloigner à la distance jusqu'à 1 000 Å du point de l'apparition de l'atome chaud. Une réserve élevée d'énergie contenue dans un élément de volume du cristal se dissipe le long du chemin de l'atome chaud en temps court (de l'ordre de 10^{-11} s), mais la composition initiale et la disposition régulière des particules s'en trouvent plus ou moins perturbées.

Sans doute, le développement de la chimie des radiations aboutira à une utilisation plus étendue de ces nouveaux et puissants moyens d'action sur les processus chimiques ou biologiques. Ainsi, l'utilisation de ces méthodes en médecine (*radiothérapie*) s'est déjà révélée extrêmement fructueuse.

Les rayons X (ainsi que d'autres rayons à forte énergie) provoquent, en irradiant certaines substances, une émission de lumière visible (phénomène de *radioluminescence*). La radioscopie est largement utilisée en médecine et dans l'industrie (pour contrôler la qualité des pièces métalliques). Comme les rayons X ne sont pas visibles à l'œil nu, il faut, pour rendre l'image visible, poser sur leur trajet des écrans spéciaux à la surface recouverte des produits chimiques (*luminophores*) composés, le plus souvent des sulfures de

zinc et de cadmium additionnés de divers agents d'activation. Ces produits émettent une lumière visible lorsqu'ils sont soumis aux rayons X, si bien que la projection de l'objet radiographié devient visible sur l'écran. Dans les kinescopes des divers systèmes de télévision, dans les microscopes électroniques, etc., une telle excitation a lieu sous l'effet d'un rayon électronique dirigé.

Les rayonnements nucléaires ont tout récemment trouvé de nouvelles applications dans les études chimiques, sous forme d'*analyse par radio-activation*. Dans de nombreux domaines de la technique moderne, il est indispensable d'utiliser des matériaux dont la pureté dépasse beaucoup toutes les limites exigées précédemment. La teneur admissible en certaines impuretés se situe entre 10^{-6} et 10^{-8}% et même moins. Ces impératifs se manifestent pour les principaux matériaux semi-conducteurs (§ 55), pour les alliages résistants à la chaleur et pour les matériaux employés dans la construction des réacteurs nucléaires. Dans ce dernier cas, il faut effectuer un contrôle rigoureux du taux d'impuretés qui ont une grande aptitude à capturer des neutrons (B, Hf, Cd, terres rares, etc.).

Les méthodes d'analyse habituelles ne sont pas assez sensibles pour déceler des teneurs aussi faibles. On utilise un nouveau procédé qui consiste à soumettre le matériau étudié à des radiations nucléaires correspondantes (par exemple un bombardement de neutrons chauds), qui font apparaître en son sein des atomes radioactifs. En étudiant le rayonnement β et le spectre du rayonnement γ que le matériau émet, il est possible, dans de nombreux cas, de déterminer avec une grande précision la nature et (avec une certaine approximation) la teneur relative en atomes étrangers (impuretés).

CHAPITRE XVII

POLYMÈRES ET MATIÈRES PLASTIQUES

§ 230. Introduction. Les composés macromoléculaires les plus divers acquièrent, de nos jours, une importance de plus en plus grande. Ils comprennent certaines substances naturelles comme l'ambre, la cellulose, le caoutchouc naturel, la laine, la soie, etc., et un grand nombre de substances obtenues par transformation des composés macromoléculaires naturels (esters cellulosiques) ou par synthèse à partir des corps à petites molécules. Les substances de cette dernière espèce sont particulièrement nombreuses. On peut citer les différentes résines synthétiques: résines polyéthyléniques, polystyréniques, polychlorovinyliques, aminées, phénolformol, etc.

On appelle *macromoléculaires* les composés dont les molécules (*macromolécules*) comprennent un nombre énorme d'atomes, des milliers, des dizaines de milliers et même plus. La structure des molécules de ces substances présente, le plus souvent, la répétition des motifs déterminés. On les appelle aussi *hauts polymères* (*macropolymères*) ou tout simplement *polymères.*

Ainsi qu'on l'a indiqué au § 59, le caoutchouc naturel est formé de motifs constitués par l'isoprène, un hydrocarbure de formule

$$CH_2{=}\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Cet hydrocarbure comprend deux doubles liaisons séparées par une simple liaison (on dit qu'elles sont des doubles liaisons conjuguées). A la suite de la polymérisation, ces molécules se lient en longues chaînes:

$$-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH_2-$$

Les très grandes dimensions des macromolécules (qui sont des géants par rapport aux molécules des substances ordinaires) leur confèrent de nombreuses propriétés spécifiques.

Tout comme il existe, en chimie organique, à côté des lois générales, certaines règles importantes, propres aux composés organiques (par exemple, la correspondance des propriétés des différents membres d'une même série homologue), la *chimie des composés macromoléculaires possède, à côte des lois générales, ses règles propres qui sont conditionnées par les particularités de la structure interne de ces*

substances. Ainsi, les propriétés des polymères dépendent, dans une grande mesure, du degré de polymérisation, de la structure des chaînes, de la nature des liaisons entre ces dernières, de la cristallinité, etc. D'autre part, les particularités chimiques, la composition et la structure du motif structural du polymère ont une influence moins marquée sur les propriétés de la substance que dans le cas des composés à petites molécules. C'est ce qui explique que de nombreuses propriétés des polymères obtenus à partir d'un même composé peuvent se distinguer sensiblement lorsque les conditions de la polymérisation sont différentes. Les polymères sont donc très variés, ce qui permet de choisir telles ou telles propriétés.

De nombreux polymères jouissent d'une grande dureté et d'une grande résistance mécanique dans certaines conditions, et sont plastiques dans d'autres. Les polymères organiques sont en général peu denses, conduisent mal la chaleur et possèdent de bonnes propriétés isolantes. On peut obtenir des polymères ayant une dureté, une élasticité, une résistance chimique aux agents extérieurs et des propriétés diélectriques déterminées. Du point de vue pratique, l'accessibilité des matériaux que l'on transforme en polymères et la possibilité de donner à ces derniers la forme désirée sont très précieuses.

Tout cela explique les applications variées des substances macromoléculaires. On produit, à partir de celles-ci, un grand nombre de matériaux très utiles, comme les fibres et les tissus, les cuirs et les fourrures artificiels, les verres organiques, les pellicules, les revêtements (de protection ou de décoration), les diverses matières plastiques (pour la fabrication des pièces des machines, des éléments des bâtiments et des accessoires domestiques), les résines échangeuses d'ions ainsi que des colles extrêmement résistantes. Les résines échangeuses d'ions sont utilisées, en plus de l'échange ionique (§ 149), en chromatographie (§ 150) pour analyser et séparer certaines terres rares, les substances organiques de composition très voisine, etc.; ces derniers temps, elles servent aussi de catalyseurs dans la catalyse hétérogène. Les colles sont employées dans la confection, l'imprimerie, la construction aéronautique et même pour réunir certains éléments d'acier des charpentes.

On peut distinguer, parmi les matériaux fabriqués à base des polymères, les groupes suivants:

Les matières plastiques.

Les fibres et pellicules artificielles et synthétiques.

Les caoutchoucs et les résines.

Les revêtements et les colles.

Les particularités spécifiques des composés macromoléculaires, leur variété et leur importance pratique de plus en plus grande ont fait naître la *chimie des composés macromoléculaires*, une section scientifique indépendante.

§ 231. La formation des polymères. Les nouveaux composés macromoléculaires sont obtenus soit en transformant (*en modifiant*) les substances macromoléculaires naturelles, soit par synthèse, à partir de corps à petites molécules. De nos jours, la seconde méthode est la plus importante, car elle permet d'obtenir une vaste gamme de produits.

La *modification* chimique sert surtout à la fabrication des divers dérivés de la cellulose. Un haut polymère naturel, la cellulose, se rencontre à l'état pratiquement pur sous forme de coton ; c'est un des constituants du bois. Parmi les produits industriels, le coton hydrophile et le papier-filtre sont de la cellulose pratiquement pure.

Comme la molécule de la cellulose contient des groupes hydroxyles, il est possible d'en tirer divers éthers ou esters. Ces nouveaux composés macromoléculaires peuvent aussi différer par leur degré d'estérification, car, suivant les conditions du traitement, on obtient des esthers monosubstitués, disubstitués ou trisubstitués. Les plus importantes de ces substances sont la nitrocellulose (ester de l'acide nitrique), l'acétylcellulose (ester de l'acide acétique), la méthylcellulose et l'éthylcellulose qui sont respectivement les éthers des alcools méthylique et éthylique.

Les *méthodes synthétiques* de formation des hauts polymères à partir des substances à petites molécules se divisent en méthodes de *polymérisation* et en méthodes de *polycondensation*. Seules les substances (*monomères*) dont les molécules contiennent des liaisons multiples (ou des groupements cycliques) peuvent être l'objet d'une polymérisation. La rupture de ces liaisons (ou l'ouverture du cycle) dans les molécules de la substance initiale (ou des substances) fait apparaître des valences libres qui permettent à ces molécules de former les macromolécules.

Dans la *polycondensation*, les macromolécules sont obtenues grâce à l'interaction chimique des groupes fonctionnels des molécules de départ (d'une seule ou de plusieurs substances) ; cette interaction est accompagnée de la séparation de molécules d'eau, d'acide chlorhydrique, d'ammoniac, ou d'autres molécules de petites dimensions.

La *polymérisation*. Du point de vue thermodynamique, les processus de polymérisation des monomères * sont caractérisés par le fait qu'ils s'accompagnent d'un dégagement de chaleur et d'une diminution de l'entropie. Ainsi, ils peuvent se dérouler spontanément sous l'action d'un facteur énergétique malgré l'opposition du

* Nous appellerons monomère un composé chimique dont la polymérisation aboutit au polymère considéré. Dans le cas général, on appelle monomères les composés chimiques dont les molécules peuvent s'unir entre elles pour former des molécules doubles (dimères), des molécules triples (trimères), des molécules multiples (polymères).

facteur entropie (§ 95). Comme l'influence du facteur entropie croît relativement avec l'augmentation de la température, il arrive qu'à une température suffisamment élevée (et à la pression atmosphérique), c'est le processus inverse, la *destruction* (décomposition), qui devient thermodynamiquement possible. En général, cette température est d'autant plus basse que la chaleur de polymérisation est faible, à une correction due aux différences des valeurs de l'entropie de polymérisation près. Les effets thermiques des processus de polymérisation sont donnés au *Tableau 62* pour certains polymères.

Tableau 62

Effet thermique de la polymérisation ΔH (kcal/mole de monomère)

Monomère	ΔH	Monomère	ΔH
Acétate de vinyle . .	—21,3	Acide méthacrylique . .	—15,8
Acrylate de méthyle . .	—18,7	Chlorure de vinylidène	—14,4
Acide acrylique . .	—18,5	Méthacrylate de méthyle	—13,0
Isoprène	—17,9	Phénylméthacrylate . .	—12,3
1,3-Butadiène	—17,3	Isobutylène	—12,8
Cyanure de vinyle (acrylonitrile)	—17,3	α-Méthylstyrène	—9,0
Styrène	—16,5		

Les réactions de formation des polymères ont une chaleur d'activation assez élevée et s'effectuent, en général, sous forme de réactions catalytique ou en chaîne.

Un exemple simple de polymérisation est constitué par la formation du polyéthylène à partir de l'éthylène $CH_2{=}CH_2$. On peut dire que la formation de macromolécules de polyéthylène tient à ce que les biradicaux

$$[-CH_2-CH_2-]$$

obtenus à partir des molécules d'éthylène lorsque leur seconde liaison est rompue et qui possèdent deux valences libres,se lient entre eux par ces valences pour constituer de grosses particules polyatomiques. (En réalité, ce processus se déroule de façon beaucoup plus complexe.) Le groupe $-CH_2-CH_2-$ est, dans ce cas, le *motif structural* de la macromolécule de polyéthylène. Ainsi, la formule du polyéthylène peut être représentée sous la forme $[-CH_2-CH_2-]_x$, où x peut prendre une valeur comprise entre 200 et 70 000 suivant les conditions de la polymérisation. Ceci correspond à la valeur moyenne de la masse moléculaire du polyéthylène comprise entre 5 000 et 2 000 000. (Bien sûr, des atomes ou des radicaux associés

aux extrémités des chaînes saturent les valences libres des atomes de carbone.) Par conséquent, le polyéthylène est un hydrocarbure macromoléculaire de la série limite dont la structure peut être presque normale s'il est obtenu par des méthodes déterminées.

Le *degré de polymérisation P* est le *nombre de motifs* d'une macromolécule. Il est évident que, quelles que soient les conditions de formation, le degré de polymérisation des différentes macromolécules d'un polymère donné variera dans certaines limites. Aussi la masse moléculaire déterminée par voie expérimentale ne caractérise que la valeur moyenne de celle-ci.

La formation des hydrocarbures paraffiniques supérieurs de structure normale suivant la réaction

$$C_nH_{2n+2} + C_2H_4 \longrightarrow C_{n+2}H_{2n+6}$$

s'accompagne, aux températures ordinaires et modérément élevées, d'une diminution des énergies de Gibbs et de Helmholtz du système ; elle peut, par conséquent, être spontanée sans nécessiter aucune dépense d'énergie. Ces mêmes paramètres thermodynamiques caractérisent la formation du polyéthylène. L'effet thermique du processus à 25 °C est égal à $\Delta H^\circ = 24{,}2$ kcal par mole de monomère. Conformément aux paramètres thermodynamiques, il est indispensable que la réaction se déroule sous une pression élevée lorsque la température est grande. Toutefois, l'excitation primaire du processus de polymérisation requiert toujours une dépense d'énergie ou l'introduction dans le système de composants réactifs ; on peut encore effectuer le processus sous forme de réaction catalytique, l'énergie d'activation s'en trouvant abaissée en conséquence.

Ainsi, on dispose de plusieurs méthodes pour obtenir le polyéthylène. La première méthode industrielle consistait à effectuer le processus à une température voisine de 200° et sous une pression allant de 1 200 à 2 000 atmosphères, la réaction étant excitée par de petites additions d'oxygène. A l'heure actuelle, on forme le polyéthylène à des pressions moins élevées, ou même à la pression atmosphérique, en faisant intervenir un catalyseur. On obtient de bons résultats en employant du triéthylaluminium $Al(C_2H_5)_3$ comme catalyseur en présence de tétrachlorure de titane $TiCl_4$. On peut aussi employer un catalyseur composé de SiO_2 et de Al_2O_3 en leur ajoutant de l'oxyde de chrome. Suivant les conditions et la nature du catalyseur, on obtient le polyéthylène ayant diverses masses moléculaires moyennes, divers degrés de développement des chaînes et de cristallinité et jouissant de différentes propriétés.

On peut former un polyéthylène en soumettant la substance de départ à un rayonnement γ, et selon les conditions (température, etc.), on obtient des degrés de polymérisation différents avec formation de produits solides, cireux ou liquides.

Le mécanisme de la réaction n'est pas encore complètement connu pour tous les cas. Apparemment, la réaction excitée par l'oxygène ou par d'autres oxydants, ainsi que par les rayons γ, se déroule suivant un mécanisme de chaîne. Le degré de polymérisation du produit final dépend dans ce cas de la longueur de la chaîne de réactions * et, par conséquent, du rapport des vitesses des processus d'excitation et de rupture des chaînes (§ 198). On peut contrôler la réaction en modifiant les conditions.

De nos jours, on utilise les polymères de toute une série de dérivés de l'éthylène qui peuvent être considérés comme les produits du remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de ses molécules par d'autres atomes, radicaux ou groupes fonctionnels. On peut les considérer aussi comme les produits de l'association de ces atomes, de ces radicaux ou de ces groupes fonctionnels aux radicaux de vinyle [$CH_2{=}CH-$]. On peut citer par exemple le polypropylène $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ \quad\;\;|\\ \quad\;\;CH_3\end{array}\right]_x$ et le chlorure de polyvinyle $\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ \quad\;\;|\\ \quad\;\;Cl\end{array}\right]_x$.

Du point de vue cinétique, les processus de polymérisation sont des réactions dont le mécanisme est catalytique ou *en chaîne* **. S. Medvédev a montré l'importance des processus en chaîne dans la polymérisation. On utilise, en qualité d'*initiateurs* de la réaction, certains peroxydes ou des catalyseurs du type BF_3, $AlCl_3$, etc. Les uns provoquent la transformation des molécules du monomère en radicaux libres, la polymérisation ultérieure s'effectuant grâce à la formation de nouveaux radicaux. D'autres assurent le déroulement du processus en faisant apparaître des ions d'un signe ou d'un autre. On distingue ainsi la polymérisation *ionique* et la polymérisation *radicalaire*; celle-là se divise encore en deux catégories suivant qu'elle est *anionique* ou *cationique*.

Dans les *réactions radicalaires* on utilise, pour exciter le processus, du peroxyde de benzoyle $\begin{array}{c}\;\;O\;\;O\\ \;\;\|\;\;\|\\ C_6H_5COOCC_6H_5\end{array}$ ou d'autres peroxydes organiques, des composés azoïques, des peroxydes non organiques (peroxyde d'hydrogène), des persulfates, des perborates, etc. Le peroxyde de benzoyle forme, en se dissociant, des radicaux qui donnent naissance aux chaînes de réactions.

Un exemple de processus radicalaire est constitué par la polymérisation de certains dérivés de l'éthylène $CH_2{=}CHX$ (où X est un

* Il faut faire la distinction entre la *chaîne de réactions* et la *chaîne de polymère*. Le premier terme se rapporte au mécanisme de la réaction en chaîne et le second au produit de réaction, le haut polymère.

** A côté de la polymérisation se déroulant sous forme de réaction en chaîne, on utilise une autre forme de polymérisation, appelée *polymérisation par stades*.

atome de chlore, un radical ou un groupe fonctionnel correspondant); cette réaction est excitée par un peroxyde adéquat. A la suite de la décomposition partielle du peroxyde dans le système réactif, il se forme des radicaux R·, qui réagissent avec les molécules $CH_2=CHX$ contenant des doubles liaisons et s'associent à un atome de carbone grâce à cette liaison, tandis qu'une valence non saturée apparaît sur l'autre atome de carbone:

$$R\cdot + CH_2=CHX \rightarrow R-CH_2-\dot{C}HX \text{ (réaction initiatrice)}$$

Le radical formé $R-CH_2-\dot{C}HX$ s'attache une autre molécule $CH_2=CHX$:

$$R-CH_2-\dot{C}HX + CH_2=CHX \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX \text{ (développement de la chaîne)}$$

De nouveaux radicaux encore plus complexes se forment; ils peuvent s'associer de la même façon une autre molécule $CH_2=CHX$. A la suite du développement ultérieur d'une telle réaction en chaîne, une macromolécule apparaît et le processus s'arrête par la rupture de la chaîne de réaction, due par exemple à l'association d'un nouveau radical R'· au point d'une valence non saturée:

$$R-(CH_2-CHX)_n-CH_2-\dot{C}HX + R'\cdot \rightarrow$$

$$\rightarrow R-(CH_2-CHX)_{n+1}-R' \text{ (rupture de la chaîne)}$$

Afin que l'excitation du processus soit plus importante, on introduit dans le système, en plus des oxydants, certains réducteurs qui activent les initiateurs de la réaction. Le principal avantage d'une telle excitation d'oxydo-réduction est une vitesse de polymérisation plus élevée. Cela permet d'effectuer le processus à une température plus basse (sans diminution de vitesse), ce qui entraîne une augmentation de la masse moléculaire moyenne. De plus, la diminution de la quantité d'initiateur employé améliore souvent la stabilité thermique du produit final.

Dans d'autres cas, la polymérisation peut revêtir la forme d'une réaction à mécanisme ionique. Des substances telles que BF_3, $AlCl_3$, etc., entrent dans la catégorie des catalyseurs cationiques; comme la couche extérieure de leur atome central n'est pas saturée, elles sont électrophiles, c'est-à-dire qu'elles peuvent réagir avec d'autres molécules en capturant leurs électrons. Aussi, lors de l'interaction du catalyseur avec les molécules des dérivés de l'éthylène contenant une double liaison, cette dernière est polarisée, à moins que les molécules ne passent globalement à l'état de cations. Le processus de polymérisation en est facilité (en particulier dans les solutions et les émulsions).

Ainsi, le processus de polymérisation de l'isobutylène, à l'aide de BF_3 et en présence de certaines substances réductrices du type HY (HOH par exemple), se déroule de la façon suivante. La réaction

$$BF_3 + HY \rightarrow H^+ + (BYF_3)^-$$

est suivie par exemple de

$$H^+ + CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C}} \rightarrow CH_3 - \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C^+}} \quad \text{(réaction initiatrice)}$$

Le développement de la chaîne a lieu ensuite :

$$CH_3 - \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C^+}} + CH_2 = \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C}} \rightarrow CH_3 - \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C}} - CH_2 - \underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\|}}{C^+}} \quad \text{(développement de la chaîne)}$$

Sa rupture peut se produire par association d'un ion négatif.

La polymérisation anionique comprend les processus de polymérisation des composés vinyliques sous l'action des ions amide ou des solutions de sodium dans l'ammoniaque.

A côté des initiateurs des processus de polymérisation, on utilise des *régulateurs* qui influent sur la longueur des chaînes obtenues. On dispose aussi de substances qui ralentissent le processus (*inhibiteurs*).

L'orientation spatiale des substituants (atomes, halogènes, radicaux et groupes fonctionnels), qui sont liés à la chaîne principale du polymère, a une importance essentielle pour ses propriétés.

De nos jours, on dispose de méthodes de polymérisation *stéréospécifique* qui permettent d'obtenir certains polymères du type $[-CH_2-CRH-]_x$ avec une disposition spatiale déterminée du radical R (*polymères stéréospécifiques*). On distingue trois types de structures.

Les polymères *isotactiques* sont ceux où le substituant est disposé d'un même côté du plan de la chaîne principale. Dans les polymères *syndiotactiques*, il se dispose de part et d'autre du plan de la chaîne, en présentant une alternance régulière. Lorsque cette régularité de disposition n'existe pas, on obtient des polymères *atactiques*. Ainsi les polymères de l'éthylène monosubstitué $CH_2 = \underset{\substack{|\\R}}{CH}$ (où R est un radical ou atome d'halogène quelconque), peuvent s'écrire sous formes suivantes :

Forme isotactique

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\R}}{CH}-$$

Forme syndiotactique

$$
\begin{array}{cccccccccc}
 & & & R & & & & R & & \\
 & & & | & & & & | & & \\
-CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH- \\
 & | & & & & | & & & & | \\
 & R & & & & R & & & & R
\end{array}
$$

Forme atactique

$$
\begin{array}{cccccccccc}
 & & & & & R & & & & R \\
 & & & & & | & & & & | \\
-CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH- \\
 & | & & | & & & & | & & \\
 & R & & R & & & & R & &
\end{array}
$$

La fig. 181 représente un modèle de macromolécule de polypropylène isotactique, obtenu pour la première fois par G. Natta. Sa chaîne a une structure d'hélice dont le pas correspond à trois motifs monomères.

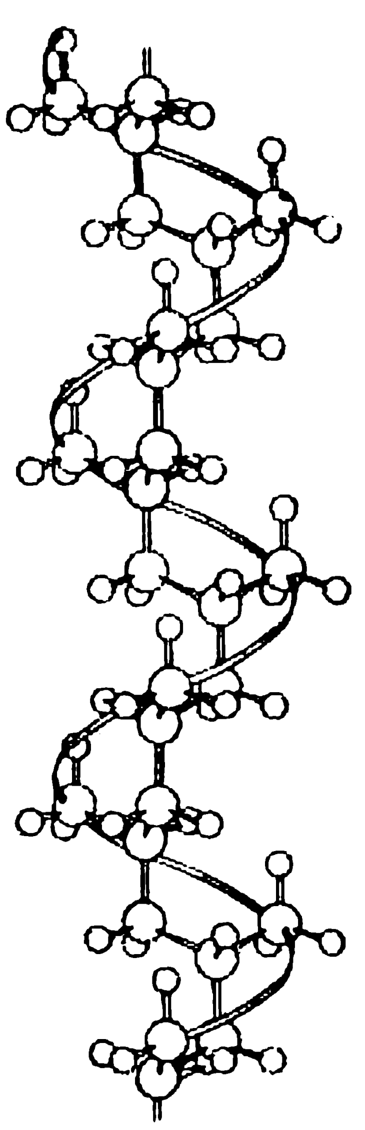


Fig. 181. Modèle d'une partie de molécule de polypropylène isotactique

Les polymères isotactiques sont plus aptes à se disposer régulièrement, si bien que, pour des conditions identiques, leur cristallinité est supérieure à celle des polymères syndiotactiques et d'autant plus à celle des polymères atactiques. Le polystyrène ordinaire se ramollit à 80 °C, et le polystyrène isotactique à 220° C. A l'heure actuelle, il est établi, pour certains polymères, que les catalyseurs stéréospécifiques d'une sorte favorisent la formation du polymère isotactique et que d'autres stimulent celle du polymère atactique.

Le caoutchouc naturel et la gutta-percha ont la même composition chimique : ils sont tous deux des polymères de l'isoprène. Les différences de leurs propriétés s'expliquent par la différence des structures de leurs chaînes. Les méthodes de polymérisation stéréospécifique des dioléfines permettent d'obtenir des polymères de structure analogue à celle de la gutta-percha et du caoutchouc naturel.

Grâce à la spécificité de leurs propriétés, les polymères stéréospécifiques ont acquis un domaine d'application particulier.

Ainsi, on en fait des fibres très résistantes. Le polypropylène isotactique jouit d'un ensemble de qualités mécaniques et autres particulièrement remarquable.

En biologie, on note un rôle non moins grand des polymères stéréospécifiques composés de maillons de plusieurs monomères qui s'alternent d'une façon régulière. Tel est le cas de certaines protéines formées à partir de divers acides aminés qui y sont fixés à la suite de l'interaction de leurs groupes aminés et carboxyles (liaison polypeptidique) :

$$
-COOH + -NH_2 \rightarrow -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}- + H_2O
$$

§ 232. Structure interne et propriétés physico-chimiques des polymères. Les propriétés des polymères dépendent des particularités des structures internes et, en premier lieu, de la forme des motifs élémentaires, du degré de polymérisation, de la structure des chaînes, ainsi que de la nature et de l'intensité des interactions de ces dernières. Les motifs d'un polymère donné peuvent contenir des groupements polaires d'atomes, ce qui renforce l'attraction entre les chaînes et, en particulier, lorsque des groupes hydroxyles où des groupes imino (OH, NH) sont présents, il se forme entre elles des liaisons hydrogène. Les motifs peuvent contenir des doubles liaisons, ce qui facilite la formation de liaisons chimiques entre les chaînes. La présence de chaînes latérales, leurs dimensions et la nature de leur disposition le long de la chaîne influent sur les interactions entre les chaînes, sur le degré de cristallinité, etc.

Les propriétés d'un haut polymère dépendent notablement du degré de polymérisation, si bien qu'elles sont fonction de la masse moléculaire. Par ailleurs, de nombreuses propriétés d'un polymère dépendent de la distribution des macromolécules suivant leurs masses, c'est-à-dire des divers degrés de polymérisation. La nature de cette distribution est exprimée par des courbes semblables à celle de la fig. 22 (p. 96). Suivant les conditions de déroulement du processus, on obtient des polymères qui se distinguent non seulement par le degré total de polymérisation mais aussi par la répartition des molécules suivant les masses. On peut former un polymère plus ou moins homogène par la taille de ses molécules en choisissant les conditions adéquates.

D'après leur structure interne, on divise les polymères en *polymères linéaires* (ou *en chaîne*) et en *polymères spatiaux* ou *tridimensionnels* (ou *en réseau*). Les polymères linéaires sont constitués de longues chaînes de macromolécules filiformes qui ne sont liées entre elles par aucune liaison chimique solide. Dans les polymères spatiaux, la présence de liaisons chimiques solides entre les chaînes aboutit à la formation d'un squelette spatial unique.

Les chaînes des polymères linéaires sont composées de plusieurs centaines ou même de plusieurs milliers de maillons et possèdent souvent des chaînes latérales comme dans le cas du polypropylène et du polystyrène cités plus haut. Ces chaînes se disposent plus ou moins régulièrement le long de la chaîne principale. Par ailleurs, les chaînes elles-mêmes peuvent être ramifiées à différents degrés.

Les polymères sont des substances *amorphes*. Les chaînes d'un polymère sont, en général, disposées de façon désordonnée, en formant des enchevêtrements; cependant dans de nombreux cas, une orientation plus ou moins régulière se manifeste, ainsi qu'un certain ordre dans la disposition des diverses parties des chaînes voisines. On constate aussi la présence des « paquets » de plusieurs chaînes.

Les simples liaisons d'un atome de carbone donné dans une telle chaîne forment dans l'espace des angles tétraédriques de 109°28', avec quelques écarts dépendant de la nature des atomes ou des radicaux qui saturent les autres valences. Aussi les atomes de carbone

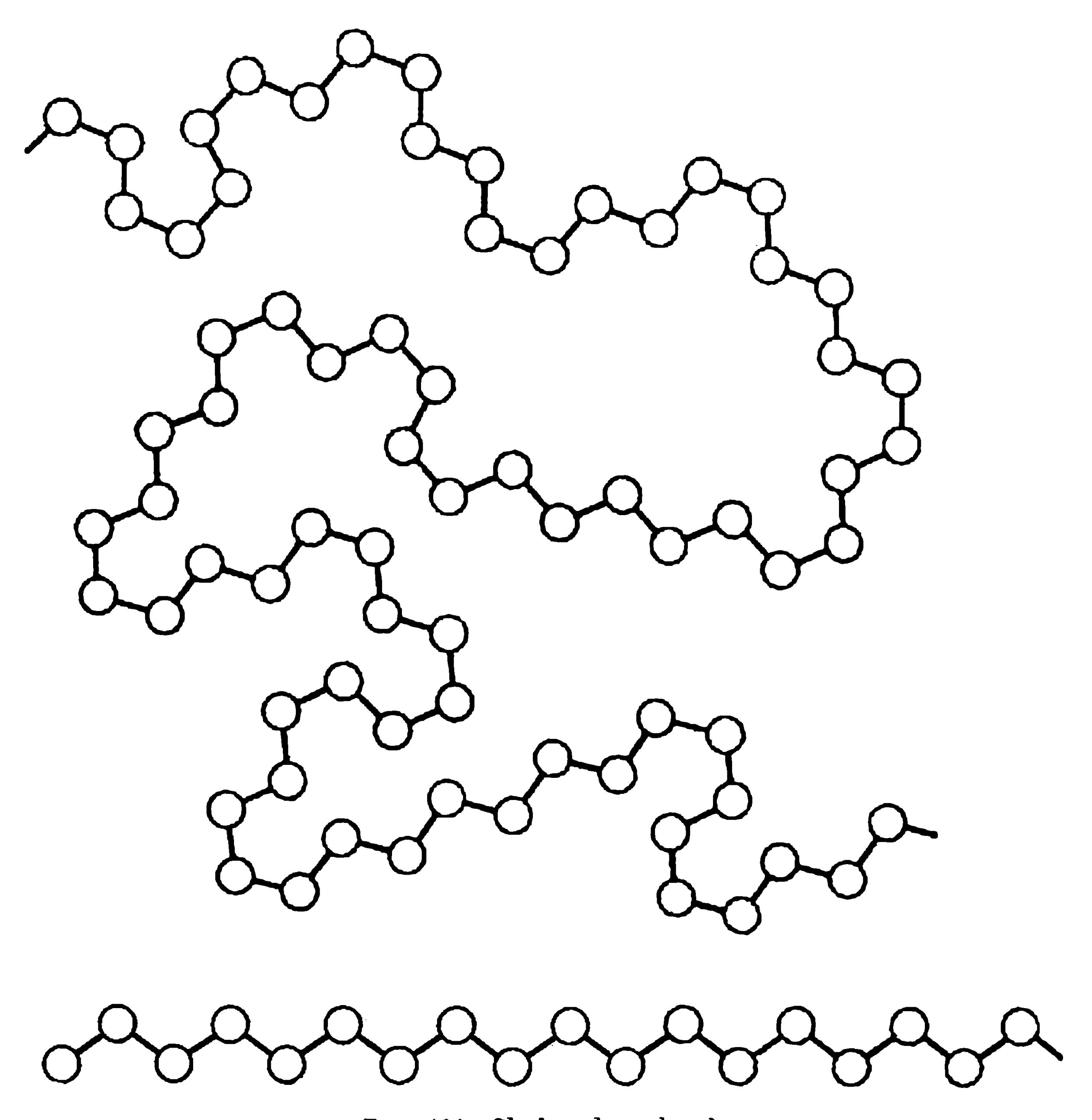


Fig. 182. Chaîne de polymère

d'une chaîne de polymère donnée sont-ils disposés non sur la même droite mais de la façon la plus diverse, comme le montre * la fig. 182.

* On ne considérera pas ici le cas plus complexe où les chaînes sont formées non seulement d'atomes de carbone mais aussi d'autres atomes (*polymères à chaînes hétérogènes*). Un exemple simple en est fourni par le polyformaldéhyde $[-CH_2-O-]_x$ dont la chaîne est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène alternés.

Ce n'est que dans un cas particulier ou dans divers secteurs de la chaîne qu'ils peuvent se ranger le long d'une bande droite (dans un même plan ou en spirale, ou d'une autre façon).

Les propriétés d'un polymère sont dans une large mesure conditionnées par la nature des interactions entre les parties adjacentes des diverses chaînes. Dans le cas simple des produits de la polymérisation des hydrocarbures éthyléniques (polyéthylène, polypropylène) ou des produits analogues, cette interaction consiste en une

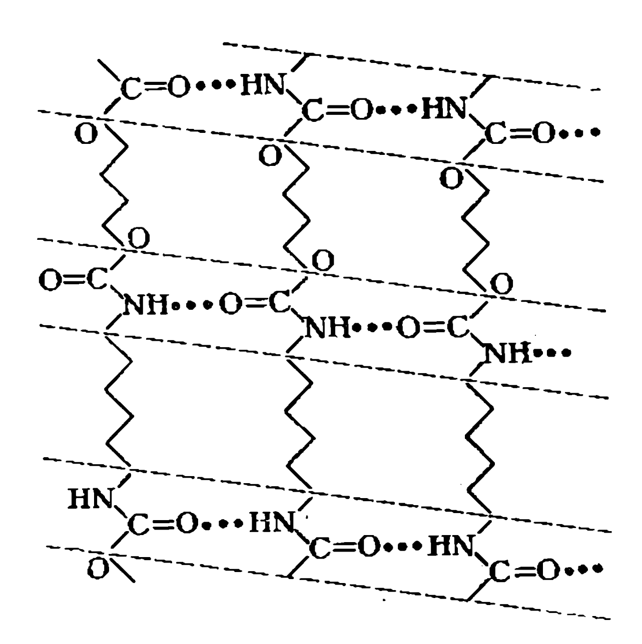


Fig. 183. Liaisons hydrogène entre les chaînes du nylon (polyhexaméthylène adipamide)

simple attraction entre les molécules (§ 27) due en particulier aux forces de dispersion. Lorsque les chaînes sont assez voisines l'une de l'autre, les forces d'attraction sont assez importantes. Dans les polymères contenant des groupes hydroxyles (cellulose), des groupes imino NH (polycaprolactame) et certains autres, les chaînes peuvent être réunies par des liaisons hydrogène (fig. 183). Quoique ces liaisons soient beaucoup plus faibles que les liaisons chimiques, leur effet total est assez important. Ainsi, lors du déchirement de la fibre on observe habituellement la rupture de la chaîne suivant les liaisons chimiques et non le glissement d'une chaîne par rapport à l'autre, comme on aurait pu l'attendre compte tenu de la faible valeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire par comparaison avec celle des liaisons chimiques covalentes. Toutefois, pour surmonter l'attraction des molécules rapprochées et l'influence de l'enchevêtrement des chaînes, ainsi que pour rompre un grand nombre de liaisons hydrogène, il faut une énergie plus grande que pour rompre les chaînes elles-mêmes.

Il est évidemment possible qu'un certain nombre de liaisons chimiques plus solides se soient établies ; de plus, le développement ultérieur de ces liaisons correspond au passage à des polymères spatiaux.

Lorsque des liaisons valentes intenses se sont installées entre les chaînes, l'élasticité du matériau est toujours modifiée et sa dureté augmente ; cela a lieu par exemple lors du durcissement des résines phénolformol ou de la vulcanisation du caoutchouc *. Dans le cas limite de la compacité de l'arrangement spatial, le matériau acquiert les qualités d'un corps solide ; l'ébonite en constitue un exemple.

L'élévation de la température a une influence différente sur la structure interne et les propriétés des polymères linéaires et des polymères à squelette spatial rigide. Les forces intermoléculaires et les liaisons hydrogène, qui jouent un rôle essentiel dans les interactions des chaînes des polymères linéaires, sont surmontées par un échauffement relativement modéré ; le processus est réversible. Dans les polymères à squelette rigide, les liaisons chimiques covalentes entre les chaînes ne sont pas rompues par cet échauffement. Leur solidité est du même ordre que celle des liaisons à l'intérieur des chaînes. La rupture de ces liaisons par l'agitation thermique exige une température plus élevée. L'élévation de la température provoque, en premier lieu, la rupture des liaisons les plus faibles ; lorsqu'il s'agit des liaisons à l'intérieur de la chaîne, la *destruction* (la décomposition chimique) du polymère commence à la température suffisante à cette rupture. Ce processus n'est pas réversible. La température correspondante est dite *température de destruction.*

§ 233. Polymères thermoplastiques et thermodurcissables. On divise les polymères, suivant leurs propriétés, en thermoplastiques et thermodurcissables. Cette division est importante pour le formage des objets et l'usage auquel on les destine.

On définit un *polymère thermoplastique* comme celui qui devient plastique lorsque la température s'élève et revient à l'état vitreux en se refroidissant, ces modifications pouvant se répéter de nombreuses fois. C'est le cas des *polymères linéaires*, car les liaisons interchaînes n'y sont pas solides. Dans leur cas, l'intensification de l'agitation thermique résultant de l'élévation de la température est suffisante pour rompre ces liaisons, conférant ainsi aux chaînes la possibilité de se mouvoir les unes par rapport aux autres. Les résines

---

* La *vulcanisation* du caoutchouc consiste à l'introduction des « ponts » soufre entre ses chaînes, ce qui diminue son élasticité et augmente sa rigidité. Le caoutchouc ordinaire est du caoutchouc vulcanisé, additionné de différentes charges (noir de fumée, etc.) et plastifiants. On donne au caoutchouc non vulcanisé la forme de divers objets avant de la fixer par vulcanisation.

thermoplastiques sont solubles dans les solvants correspondants. Ces matériaux peuvent être formés par les méthodes de déformation plastique en élevant la température (méthode de formage à chaud, de moulage par injection, etc.). A la température ordinaire, ils perdent leur plasticité et constituent des corps solides. Les polymères thermoplastiques comprennent la majeure partie des résines de polymérisation (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polyméthacrylate de méthyle) et certaines résines de polycondensation (novolaques, polyuréthannes linéaires, etc.).

Les polymères *thermodurcissables* se ramollissent aussi à une température suffisamment élevée, mais cet échauffement provoque l'apparition de liaisons chimiques solides entre les chaînes et, au bout d'un certain temps, un squelette spatial rigide se forme rendant le matériau dur et incapable de retrouver sa plasticité lorsqu'il est chauffé à nouveau. A la différence des résines thermoplastiques, ce matériau est infusible et insoluble. Le formage des polymères thermodurcissables (additionnés de diverses charges et d'autres ingrédients) est effectué en ramollissant le polymère dans des conditions rigoureusement déterminées de température et de pression. De plus, le temps nécessaire à la formation d'un produit infusible dépend aussi des dimensions et de la forme de l'objet. Les résols et les résines carbamiques sont des résines thermodurcissables typiques.

Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter au polymère certains réactifs spéciaux (*durcisseurs*) pour que le squelette spatial se constitue. Ainsi, le durcissement des époxydes * est obtenu, le plus souvent, en présence d'anhydride maléique assurant les liaisons interchaînes. Dans d'autres cas, les durcisseurs servent à augmenter la vitesse du processus. On peut obtenir des produits insolubles et infusibles en chauffant sous pression certaines novolaques thermoplastiques en présence d'un durcisseur adéquat provoquant la formation des liaisons interchaînes (en général, d'hexaméthylènetétramine).

§ 234. Les trois états des polymères linéaires. Suivant la température, les polymères linéaires se trouvent dans l'un des trois états. A des températures relativement basses, ils sont dans un état *solide* (*vitreux*); lorsque la température s'élève, ils passent dans un état de *haute élasticité* (*caoutchoutique*); si on continue à les échauffer, ils deviennent fluides en passant à l'état *plastique* (*visqueux*). Les

---

* Les *époxydes* sont des résines formées par la combinaison de substances comportant le groupe époxy $\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ C & - & C \\ \diagup & \diagdown_{O} \diagup & \diagdown \end{matrix}$ avec des phénols, des alcools, des amines, etc.

températures des changements d'état s'appellent respectivement: *température de vitrification* T_v et *température du fluidité* T_f (cf. fig. 184). La température de vitrification est parfois appelée *température de ramollissement* pour caractériser une modification de propriétés se produisant lors de l'élévation de la température.

En pratique, cependant, ces trois états n'existent pas pour tous les groupes de polymères linéaires. Chez certains polymères, dont le degré de polymérisation est très élevé et dont les liaisons interchaînes sont solides, la décomposition commence avant que la température de fluidité ne soit atteinte et parfois avant la température de vitrification. Cela se produit aussi pour les polymères linéaires dont

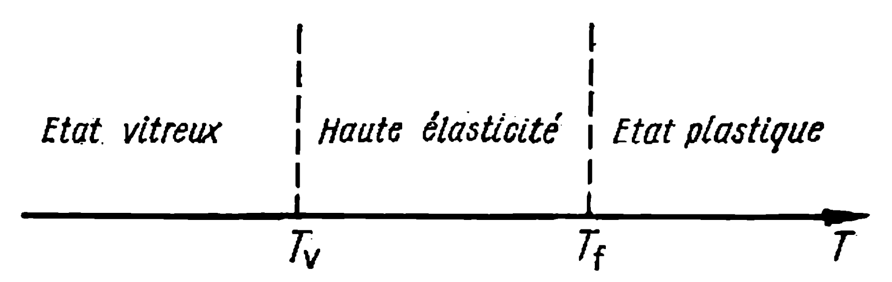


Fig. 184. Trois états des polymères linéaires

les chaînes ont une structure plus rigide et n'ont pas de souplesse caractéristique des autres polymères linéaires. La cellulose, par exemple, est un polymère linéaire à chaînes rigides. Elle ne passe pas à l'état de haute élasticité avant sa température de décomposition.

Les températures de vitrification et de fluidité ne sont pas analogues aux passages des substances d'un état d'agrégation à un autre. Tout d'abord, elles ne sont pas constantes même pour un échantillon de polymère donné. Ce n'est qu'en étudiant les particularités de la structure interne et certaines propriétés mécaniques des polymères que nous pourrons comprendre vraiment la nature de ces changements; pour l'instant, bornons-nous à les caractériser en général.

La température de *vitrification* est celle à laquelle l'agitation thermique des divers maillons de la chaîne est suffisante pour lui conférer une certaine souplesse, c'est-à-dire pour surmonter les forces d'interaction avec les domaines adjacents des autres chaînes. Le *Tableau 63* indique les températures de vitrification de quelques polymères.

A la température de *fluidité* qui correspond au passage de l'état de haute élasticité à l'état visqueux *, l'agitation thermique des

* On appelle *fluidité la propriété d'un matériau de se déformer progressivement de façon irréversible sous l'action d'une force constante, en particulier sous l'action de son propre poids.* La fluidité est l'une des formes de la plasticité. Elle peut se manifester dans les substances très plastiques tout comme dans les substances peu plastiques.

En chimie physique, on utilise plutôt l'inverse de la fluidité: la *viscosité*.

Tableau 63

Température de vitrification de quelques polymères *

Polymère	t_c °C	Polymère	t_c °C
Polyéthylène	—80	Polyméthacrylate de butyle	+30
Caoutchouc naturel	—73	Acétate de polyvinyle	+30
Polyisobutylène . . .	—70	Chlorure de polyvinyle . . .	+70
Polybutadiène	—60	Polystyrène . . .	+80
Chlorure de polyvinylidène	—17		

* Ces températures sont déterminées pour des actions statiques (de l'ordre de quelques minutes) ou pour un refroidissement de 0°,2 par minute.

particules (qui est toujours intensifiée par l'augmentation de la température) atteint une grandeur suffisante pour que les liaisons interchaînes relativement faibles soient rompues. En définitive, lorsque la température continue à s'élever, les chaînes des polymères acquièrent progressivement la faculté de se déplacer par diffusion les unes par rapport aux autres; le polymère devient plastique et passe à l'état visqueux. Aux températures supérieures, le polymère ne peut se transformer, en général, en liquide fluide, car les températures que cela requiert sont, par suite des grandes dimensions des chaînes, supérieures à la température de décomposition du polymère, c'est-à-dire supérieures à celle à laquelle l'agitation thermique des particules provoque la rupture des liaisons chimiques dans les chaînes du polymère.

La différence entre les températures de vitrification et de fluidité tient à ce que la première correspond à des *chaînes souples*, c'est-à-dire à une mobilité des maillons de ces dernières; la seconde marque la possibilité pour les chaînes elles-mêmes de se déplacer par diffusion. Aussi la température de vitrification est-elle fonction, tout d'abord, de l'intensité de l'interaction des maillons des chaînes voisines et ne dépend pas de la longueur des chaînes lorsque le degré de polymérisation est élevé. En revanche, la température de fluidité est déterminée par les interactions de chaînes en entier et elle augmente, dans une certaine mesure, avec l'élévation du degré de polymérisation.

Il en résulte que l'intervalle de température $T_f - T_v$, dans lequel la substance se trouve dans un état de haute élasticité, dépend beaucoup du degré de polymérisation P. Très réduit lorsque P est peu élevé, il augmente rapidement avec la masse moléculaire moyenne. La fig. 185 représente la valeur de cet intervalle en fonction du degré

de polymérisation du polyisobutylène. Si le degré de polymérisation est peu élevé, le domaine de la haute élasticité est réduit et la substance passe directement de l'état vitreux à l'état plastique (visqueux). Le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses correspond à l'absence d'état de haute élasticité. Cela se produit pour le polyisobutylène lorsque le nombre de maillons P de la chaîne du polymère ne dépasse pas 20, c'est-à-dire que $\log P \approx 1{,}3\text{-}1{,}4$.

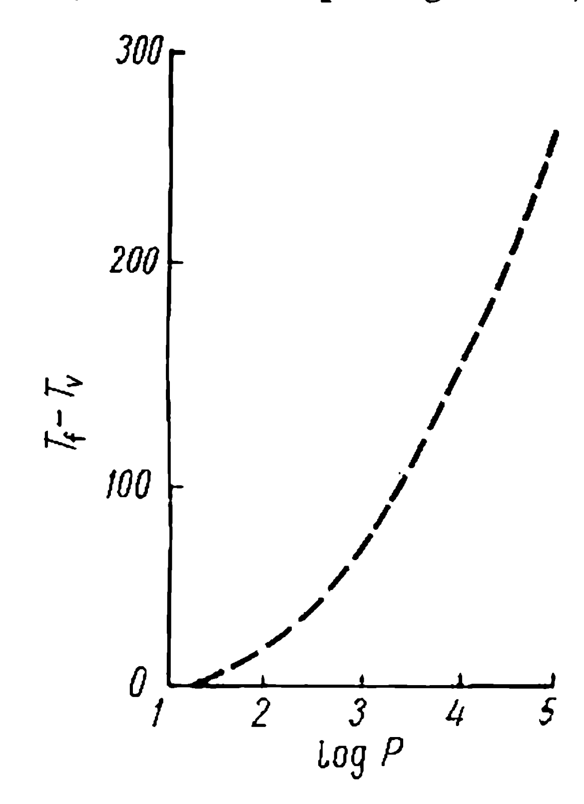


Fig. 185. Variation de la différence de températures (T_f — T_v) en fonction du degré de polymérisation du polyisobutylène

La différence des propriétés mécaniques correspondant aux trois états des polymères est très importante du point de vue pratique. On peut caractériser brièvement les différences fondamentales de leurs propriétés de déformation.

Lorsqu'on applique une force à un corps solide, on assiste à sa *déformation* (allongement, glissement, flexion, etc.) ou sa cassure. On distingue les déformations *élastique* et *plastique* *. On appelle

---

* *L'élasticité d'un corps solide est la propriété qu'il a de retrouver sa forme et son volume lorsque la force extérieure cesse d'agir.* La déformation élastique disparaît complètement avec la cessation de l'action extérieure.

La plasticité est la propriété d'un corps solide de modifier sa forme et ses dimensions sous l'action d'une force extérieure suffisante, sans se casser; de plus, lorsque la force extérieure cesse d'agir, le corps ne peut pas rétablir spontanément sa forme et ses dimensions antérieures si bien qu'il reste une certaine déformation, dite *plastique.*

La déformation élastique est *réversible* et la déformation plastique *irréversible* (le sens des termes de réversibilité et d'irréversibilité n'est pas le même qu'en thermodynamique).

limite d'élasticité la tension maximale à laquelle n'apparaît pas encore de déformation permanente (*plastique*). Il existe également une déformation de *haute élasticité.*

La déformation d'un corps sollicité par une force se produit à la suite d'un déplacement inégal des particules constitutives par rapport à leurs positions initiales.

Dans la déformation élastique, le travail est dépensé pour surmonter les forces d'attraction des particules et pour altérer les angles de valence. Cela provoque des tensions internes. Sous l'action de ces tensions, les particules tendent à revenir à l'état initial en dégageant l'énergie excédentaire sous forme de chaleur ou de travail.

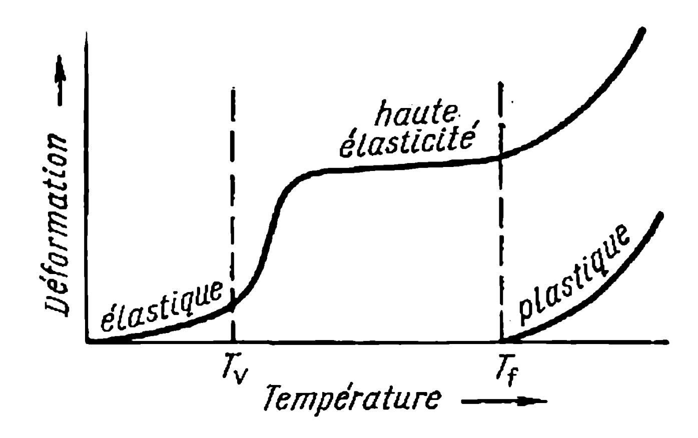


Fig. 186. Déformation en fonction de la température à charge constante

Si la déformation ne s'accompagne que de processus facilement réversibles lors de la cessation de l'action extérieure, comme l'altération des angles de valence, la déformation n'atteint pas la limite d'élasticité; en revanche, lorsqu'elle donne lieu à des processus plus difficilement réversibles, comme la rupture des liaisons chimiques, la déformation déborde sur le domaine de la déformation plastique et l'interruption de l'action de la force extérieure ne la fait pas disparaître complètement.

A l'état vitreux, le polymère est solide et il se déforme très peu sous l'action des forces mécaniques extérieures, en particulier, aux températures pas trop voisines de la température de vitrification (fig. 186). Au voisinage du point de vitrification, il se produit une forte augmentation de la déformabilité. Dans l'état de haute élasticité, un polymère se montre beaucoup plus sensible à la déformation pour une contrainte donnée. Toutefois, cette forte déformation reste quand même élastique, si bien que le matériau reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la force extérieure cesse d'agir. Pour une charge constante, la déformabilité d'un polymère est encore plus grande au-dessus de sa température de fluidité, mais il apparaît que le matériau ne reprend pas sa forme et ses dimensions initiales

quand l'action de la force cesse et qu'il reste une certaine déformation permanente (plastique), c'est-à-dire que le matériau est devenu plastique.

Nous commencerons notre étude des particularités de la structure interne et des propriétés des polymères dans les trois états par l'examen de l'état de haute élasticité propre aux seules substances macromoléculaires et dans lequel les propriétés particulières, qui résultent d'une grande dimension des molécules, se manifestent le plus nettement.

§ 235. L'état de haute élasticité. Les propriétés caractéristiques de l'état de haute élasticité tiennent à ce que, dans cet intervalle de température, l'agitation thermique devient suffisante pour que les maillons de la macromolécule puissent surmonter leur attraction mutuelle et rompre les liaisons avec les maillons adjacents des macromolécules voisines; elle est pourtant insuffisante pour permettre à la macromolécule en entier de se mouvoir par rapport aux molécules voisines, c'est-à-dire pour faire passer le matériau à l'état fluide.

Dans ces conditions, la souplesse des chaînes du polymère acquiert une grande importance; elle est due à l'aptitude de différentes parties de la macromolécule à tourner les unes par rapport aux autres (§ 22). Cette rotation résulte de l'agitation thermique et elle s'intensifie lorsque la température s'élève. Elle n'est jamais complètement libre, même à l'état gazeux; à l'état solide du polymère, les macromolécules sont très rapprochées et les rotations se réduisent à une oscillation de torsion, c'est-à-dire à un mouvement pendulaire autour d'une position médiane. C'est précisément la souplesse des chaînes du polymère qui est la cause des propriétés particulières, caractéristiques de l'état de haute élasticité.

Le terme d'*élasticité* définit l'aptitude d'un matériau à se déformer de façon réversible sous l'action des charges extérieures. On appelle *haute élasticité la capacité d'un matériau de se déformer de façon importante sous l'action de forces extérieures relativement faibles.* Un représentant typique des polymères à l'état de haute élasticité est le caoutchouc brut (non vulcanisé). Les températures de vitrification du caoutchouc sont bien inférieures à la température ambiante. Lorsque le caoutchouc passe de l'état vitreux à l'état de haute élasticité, son module d'élasticité (ou plus précisément son module de haute élasticité) * décroît de plusieurs fois, et le matériau peut subir un allongement supérieur à 10 fois sans dépasser la limite d'élasticité ni celle de résistance, c'est-à-dire sans se déchirer. La

* Le *module d'élasticité* est égal, dans les limites d'application de la loi de Hooke, au rapport de la tension σ que subit le matériau à la grandeur correspondant à la déformation élastique ε. Il s'agit, en l'occurrence, du module d'élasticité longitudinale (pour une traction linéaire) appelé aussi module

fig. 187 compare les courbes d'étirement du caoutchouc et de l'acier. La déformation élastique du caoutchouc peut atteindre et même dépasser 1 000% ; le module d'élasticité des divers caoutchoucs, y compris les plus durs, est compris entre 10 et 200 kg/cm².

La nature de l'état de haute élasticité est caractérisée de façon satisfaisante par la théorie cinétique de l'élasticité du caoutchouc. Selon ses principes fondamentaux, l'allongement du caoutchouc donne lieu à un déploiement et à un rapprochement des chaînes,

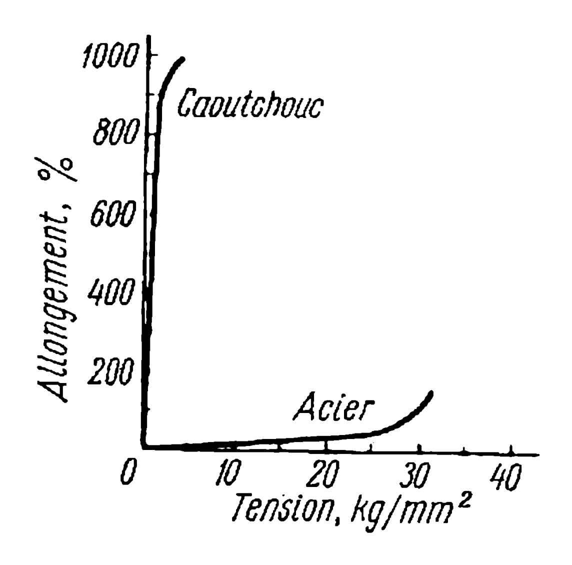


Fig. 187. Courbes d'étirement du caoutchouc et de l'acier

tandis que l'agitation thermique des particules et, en particulier, les rotations des différents maillons des chaînes s'opposent à ces modifications, si bien que lorsque l'action de la force extérieure cesse, le caoutchouc retourne à son état initial. La théorie cinétique de l'élasticité du caoutchouc est devenue, de nos jours, une théorie quantitative des propriétés élastiques du caoutchouc.

On pourrait s'attendre à ce que l'étirement du caoutchouc conduise à un allongement irréversible de ce dernier, c'est-à-dire à une déformation plastique partielle. Toutefois, les liaisons interchaînes, en particulier les liaisons chimiques covalentes, qui existent, quoique peu nombreuses, dans le caoutchouc brut (non vulcanisé), s'opposent au déplacement des chaînes. Les enchevêtrements des chaînes

---

d'Young. Le module d'élasticité est d'autant plus grand que l'allongement relatif pour une tension donnée est petit.

La loi de Hooke ne s'applique aux polymères que dans un domaine très limité. Hors de ce domaine, le module d'élasticité est égal au rapport de l'*élévation* de la tension à l'*augmentation* de la déformation ; à la limite, on a la dérivée $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$.

Cette grandeur est appelée module de *haute élasticité* dans le cas d'un état de haute élasticité, car il se distingue beaucoup du module d'élasticité des matériaux usuels.

produisent le même effet. Tout cela explique l'absence de fluidité pour ce matériau.

Ainsi, à la différence des substances cristallines, dont l'aptitude à retourner à l'état initial dès que la force extérieure cesse d'agir résulte de l'attraction mutuelle des particules, les propriétés de haute élasticité sont dues à l'agitation thermique des maillons des chaînes qui agit dans le sens de l'augmentation du nombre des diverses conformations de la macromolécule (§ 22). Ce processus est accompagné de l'augmentation de la probabilité thermodynamique et donc de celle de l'entropie (§ 81). A cet égard, les propriétés élastiques des polymères hautement élastiques se rapprochent de celles des gaz, puisque la pression de ces derniers est due, elle aussi, non pas à l'attraction des particules (comme dans les cristaux) mais à l'agitation thermique des molécules; la dilatation d'un gaz, tout comme le retour d'un polymère à son état initial, entraîne une croissance de son entropie.

Il est à remarquer que l'étirement du caoutchouc, polymère hautement élastique typique, donne lieu à un dégagement de chaleur (échauffement) et qu'inversement, le retour à l'état initial s'effectue avec une absorption d'énergie (refroidissement). Ces effets thermiques sont de sens contraire dans les métaux. L'étirement du caoutchouc n'entraîne pas de variation de son volume, tandis que celui des métaux est accompagné d'une augmentation de celui-ci.

Ces phénomènes tiennent à ce que, lors de l'étirement d'un métal, la distance interatomique moyenne s'accroît et le processus est accompagné d'un refroidissement; l'étirement du caoutchouc aboutit principalement au déploiement des chaînes, la distance moyenne ne variant pas. Le volume et l'énergie interne du système restent donc constants. L'allongement du caoutchouc exige une dépense d'énergie pour déployer les chaînes. Il s'ensuit une diminution de l'entropie du corps, car la régularité de la disposition des chaînes augmente et il se dégage une quantité correspondante de chaleur.

Les relations approchées suivantes expriment la thermodynamique des processus de déformation de haute élasticité. Si le processus de déformation s'accomplit à température et à volume constants, il est possible de recourir à l'équation (VII, 20):

$$dF = dU - TdS \qquad \text{(XVII, 1)}$$

L'allongement du corps dl sous l'action de la force extérieure f est lié à la variation de l'énergie de Helmholtz dF par l'égalité

$$dF = f dl \qquad \text{(XVII, 2)}$$

d'où

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,\,v} \qquad \text{(XVII, 3)}$$

ou

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,\,v} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,\,v} \qquad \text{(XVII, 4)}$$

Cette relation montre que, dans le cas général, la force modifie l'énergie interne du matériau et fait varier l'entropie. Les valeurs relatives de ces composantes sont très variables, suivant les diverses substances solides. Examinons les deux cas limites.

Le module d'élasticité longitudinale (module d'Young) des substances cristallines solides est de l'ordre de 10^{11}-10^{12} dyne/cm² et leur allongement final est très petit. Si un tel corps est étiré jusqu'à une certaine longueur constante et que la température s'abaisse, la tension augmente de façon continue. Cela signifie, d'après l'équation (XVII, 4), que la variation de l'énergie interne, liée à cette tension $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T, v}$, est importante par sa valeur et positive par son signe ; par suite, l'énergie interne du corps s'accroît.

Par contre, si les caoutchoucs tendres (ou plastifiés) possédant le module d'Young compris entre 10^5 et 10^7 dyne/cm², qui sont élastiques et peuvent s'allonger de plusieurs fois, sont étirés jusqu'à une certaine longueur et qu'on abaisse la température en maintenant constante la longueur, la force diminuera proportionnellement à l'abaissement de la température absolue. D'après l'équation (XVII, 4), cela signifie que la variation de l'énergie interne, liée à cette tension, est nulle. Par conséquent, la force qui tend à réduire la longueur du caoutchouc résulte complètement de la diminution de l'entropie lors de son allongement. En d'autres termes, les chaînes souples de macromolécules ont à l'état allongé moins de conformations que les chaînes à l'état non allongé. Comme l'énergie interne du caoutchouc ne varie pas lors de son étirement, le travail fourni se transforme tout entier en chaleur, si bien que le caoutchouc s'échauffe lors de son étirement; ceci est d'ailleurs confirmé par l'expérience.

Il est évident que les deux exemples précédents sont des cas limites et que dans les matériaux réels aucune des deux composantes de l'équation (XVII, 4) n'est généralement nulle.

La fig. 188 représente les courbes exprimant l'influence de la température sur la déformation du polyisobutylène pour les degrés

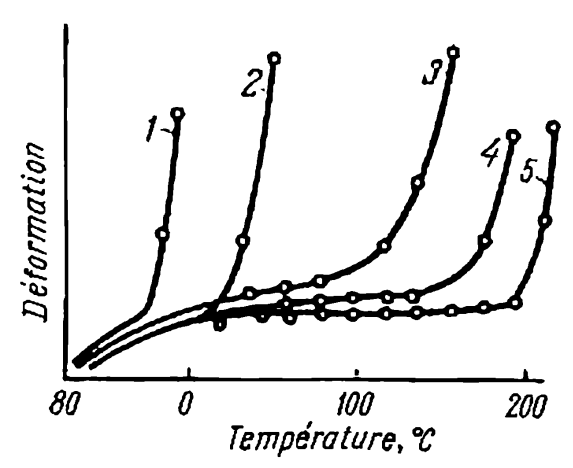


Fig. 188. Variation de la déformation de haute élasticité du polyisobutylène de divers degrés de polymérisation en fonction de la température:

1 — pour $P = 102$; *2* — $P = 1\,200$; *3* — $P = 10\,400$; *4* — $P = 28\,000$; *5* — $P = 62\,500$

de polymérisation compris entre 100 et 62 500, les conditions étant invariables. Aux températures peu élevées, la déformation est très petite et le polymère se comporte comme un corps solide. Les paliers

horizontaux des courbes correspondent à l'état de haute élasticité, et la montée en flèche marque le début de la déformation plastique, en l'occurrence, de la fluidité. La température d'apparition d'une fluidité notable s'élève sensiblement avec le degré de polymérisation. Par suite, l'intervalle de température de l'état de haute élasticité augmente, lui aussi. Les polymères dont le degré de polymérisation est élevé restent à l'état de haute élasticité dans un intervalle de l'ordre de 200° (courbe *5*), tandis que les polymères pour lesquels $P = 100$ n'ont pratiquement aucune plage de haute élasticité. Les courbes qui expriment la grandeur de la déformation en fonction de la température sont dites *courbes thermomécaniques*. Leur comparaison dans diverses conditions permet d'exprimer l'influence de ces conditions sur le rapport des propriétés mécaniques du polymère.

§ 236. Orientation et cristallinité des polymères. Bien que les polymères soient principalement à l'état amorphe, leurs particules sont disposées, dans certaines conditions, dans un ordre relatif. Une

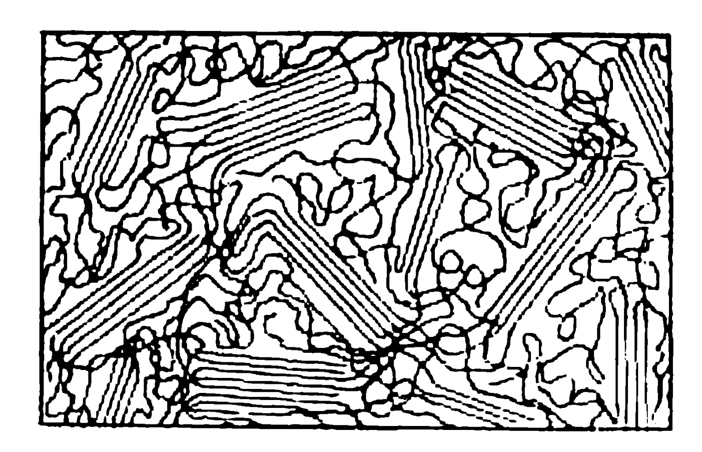


Fig. 189. Schéma de la structure des cristallites dans un polymère

régularité dans l'arrangement des chaînes elles-mêmes a lieu pour de nombreux polymères. L'analyse aux rayons X révèle que, dans de nombreux cas, les domaines voisins des différentes chaînes ont une disposition plus ou moins régulière ; on constate la présence de petites cristallites. Les dimensions de ces cristallites sont de plusieurs fois inférieures à celles des chaînes. Aussi telle ou telle région d'une chaîne peut faire la partie de plusieurs cristallites en s'unissant tantôt avec une, tantôt avec une autre chaîne (fig. 189). Une cristallisation partielle diminue la flexibilité des chaînes et l'élasticité du polymère en augmentant la dureté et les qualités mécaniques de ce dernier.

L'élévation de la température intensifie l'agitation thermique des particules et, en particulier, les mouvements vibratoires de tous

les maillons de la chaîne. Le degré de cristallinité s'en trouve abaissé, si bien qu'à partir d'une certaine température, la cristallinité disparaît complètement. Cette température est la *température de fusion du polymère* (T_f). Le terme « température de fusion » est, dans ce cas, quelque peu conventionnel. A cette température, la régularité de la disposition des particules disparaît sans que la fluidité soit pour autant atteinte. Comme ce processus s'accompagne d'une variation du volume, la mesure de cette variation avec la température permet de déduire la température de fusion des polymères (fig. 190).

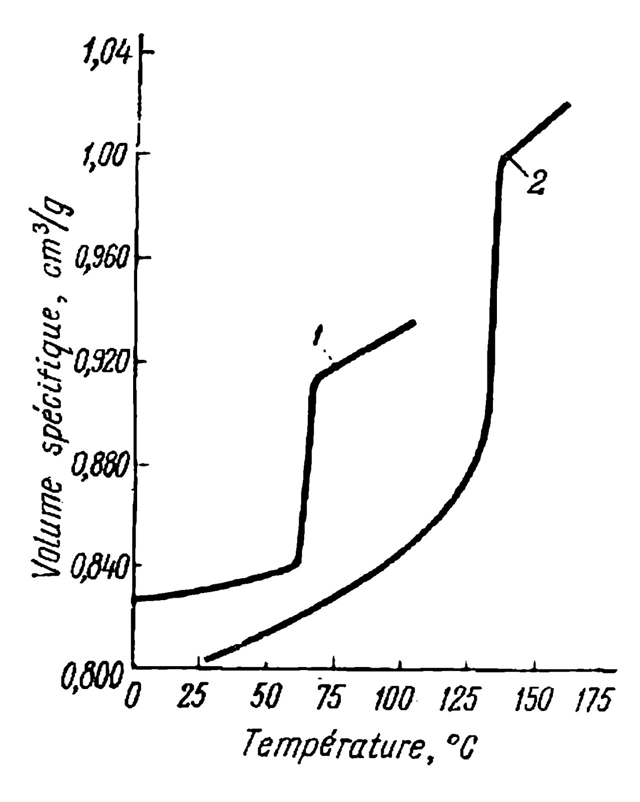


Fig. 190. Variation du volume relatif du polyéthylène-oxyde (*1*) et du polyéthylène (*2*) en fonction de la température

Même pour un échauffement très lent la fusion s'effectue, le plus souvent, dans un intervalle de température de quelques degrés. Le *Tableau 64* rassemble les températures et les chaleurs de fusion de quelques polymères, ainsi que les variations de l'entropie correspondantes. La température de fusion d'un polymère est, bien sûr, toujours supérieure à sa température de vitrification. Les cristallites ne peuvent se former qu'à des températures plus basses que la température de fusion.

La probabilité de formation des cristallites dépend, avant tout, de la constitution du motif structural des chaînes. Ainsi, la souplesse des chaînes et la régularité de leur structure favorisent la cristallisation. Lorsque la chaîne est très dissymétrique, l'arrangement régulier des maillons est, bien sûr, entravé. La structure des chaînes est déterminée, dans une large mesure, par la méthode et les conditions de la polymérisation, car suivant ces dernières on peut obtenir

Tableau 64

Température et chaleur de fusion de quelques polymères et variation de l'entropie lors de leur fusion

Polymère	T_f, °C	ΔH, cal par mole de maillon	ΔS, cal/degré par mole de maillon
Caoutchouc naturel	28	1 050	3,46
Polyéthylène-oxyde . .	66	1 980	5,85
Polychloroprène (1,4-*trans*) . .	80	2 000	5,7
Polyméthylène	137	785	1,90
Tributyrate de cellulose .	207	3 000	6,2
Polychlorotrifluoréthylène . . .	210	1 200	2,50

des polymères où la disposition des substituants est plus ou moins régulière par rapport à la chaîne, surtout lorsque ces substituants sont de petites dimensions.

Par ailleurs, le degré de cristallinité des polymères à l'état de haute élasticité peut être fortement modifié par les déformations du matériau sous l'action d'une force extérieure. Ainsi, une cristallinité apparaît pour le caoutchouc naturel lorsqu'on l'étire; elle disparaît complètement avec le retour à l'état initial (aux températures ordinaires).

Aux basses températures, le caoutchouc peut cristalliser sans être étiré. L'orientation et la cristallinité des polymères augmentent beaucoup lorsqu'ils passent à travers une filière (fabrication de fil de kapron par exemple).

Comme l'élévation du degré d'orientation des chaînes du polymère influe favorablement sur la résistance du matériau, on cherche, dans de nombreux cas, à augmenter par différents moyens le degré d'orientation et de cristallinité en recourant soit à la polymérisation adéquate, soit à d'autres actions qu'on fait subir au polymère prêt à l'état plastique (cf. pp. 590-591, les applications de l'orientation artificielle).

Ces dernières années, les savants soviétiques V. Karguine, A. Kitaïgorodski et G. Slonimski ont élaboré une nouvelle théorie de la structure interne des polymères qu'on peut appeler théorie de la structure en *paquets* des polymères. Cette théorie étayée par les données expérimentales repose sur l'hypothèse selon laquelle les macromolécules du polymère se groupent en paquets révélant une certaine régularité dans la disposition des macromolécules et de leurs maillons (fig. 191,*a*). Toutes les macromolécules d'un paquet donné sont disposées pour l'essentiel dans la direction de l'axe principal (qui n'est pas rectiligne). Les paquets sont beaucoup plus longs que

les macromolécules, ce qui signifie qu'en plus des macromolécules parallèles, les paquets comprennent des macromolécules disposées les unes à la suite des autres. Les paquets possèdent une certaine flexibilité et ils peuvent former une structure semblable à celles de la fig. 191,*b*. Cette théorie prévoit aussi l'existence de formations globulaires de molécules (sphérulites).

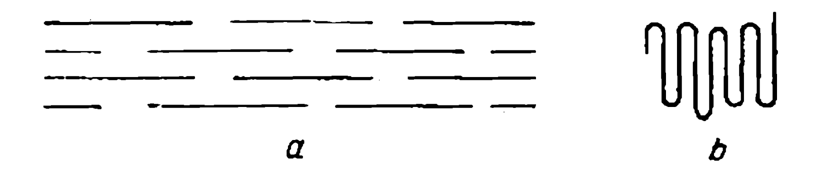


Fig. 191. Schéma d'un paquet de macromolécules:
a — secteur rectiligne ; *b* — « ruban »

§ 237. Phénomènes de relaxation dans les polymères. De nombreuses propriétés des polymères et, en particulier, les propriétés mécaniques et diélectriques sont très spécifiques du fait que la réaction du matériau aux influences extérieures est partiellement retardée. La déformation du polymère sollicité par une force extérieure n'est pas nécessairement accompagnée d'une reconstruction interne instantanée aboutissant à l'équilibre correspondant aux nouvelles conditions. L'établissement de cet équilibre exige un certain temps. Ce processus de passage des particules dans un nouvel état d'équilibre est appelé *relaxation*. (A la lettre, relaxation signifie relâchement; en l'occurrence, il s'agit de l'affaiblissement des tensions créées par la perturbation extérieure.) Ainsi, si on déforme rapidement un polymère et que le degré de déformation reste constant, la tension nécessaire à cet effet décroît progressivement. En revanche, si on déforme rapidement un polymère et qu'on garde la tension constante, le degré de déformation s'élèvera un certain temps.

Les phénomènes de relaxation ne sont pas propres qu'aux substances macromoléculaires. Nous en avons déjà parlé en étudiant les propriétés cinétiques des gaz (§ 35) et la conductibilité électrique des solutions d'électrolytes (§ 167). On observe une relaxation dans beaucoup d'autres systèmes et au cours d'autres phénomènes. Toutefois, dans les systèmes à petites molécules la mobilité des particules est si grande que la relaxation prend fin dans les laps de temps très courts, de l'ordre du millionième de seconde ou même moins. Aussi, pour ces systèmes, on ne tient compte de l'influence de la relaxation qu'en étudiant les phénomènes dont la vitesse est très grande. Dans le cas des polymères, au contraire, les particularités de structure interne et les difficultés que rencontrent les particules à se déplacer par suite des diverses liaisons interchaînes déterminent une lenteur extrême de certains déplacements. Les phénomènes de relaxation

correspondants sont donc très lents, eux aussi, ce qui se répercute sensiblement sur de nombreuses propriétés.

Le *temps de relaxation* τ caractérise quantitativement la vitesse des processus de relaxation. On appelle *temps de relaxation l'intervalle de temps nécessaire pour que la tension diminue de e fois par rapport à sa valeur initiale* (e étant la base des logarithmes néperiens).

L'agitation thermique des particules s'intensifie avec l'élévation de la température, si bien que l'influence des phénomènes de relaxation s'en trouve atténuée. La vitesse des processus de relaxation

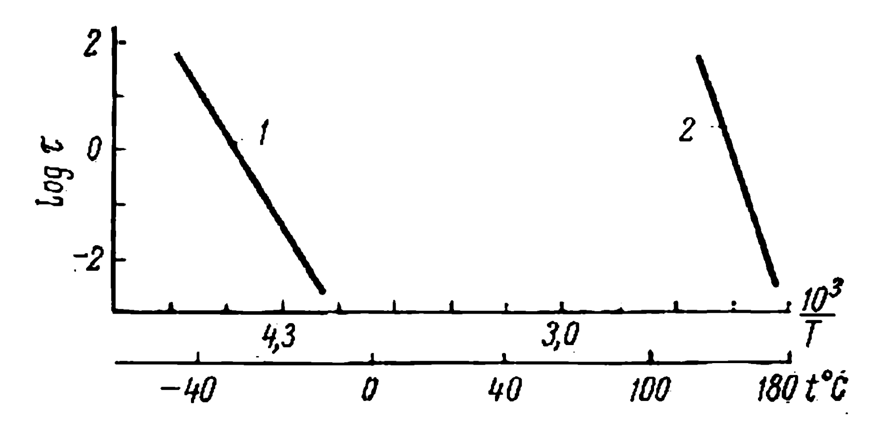


Fig. 192. Variation du temps de relaxation τ en fonction de la température: 1 — polychloroprène ; 2 — polyméthacrylate de méthyle

s'accroît toujours brusquement lorsque la température s'élève. La fig. 192 représente la variation du temps de relaxation en fonction de la température pour le polychloroprène et le polyméthacrylate de méthyle. Les autres conditions étant invariables, cette variation s'exprime par une équation de la forme:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - a\sigma}{kT}} \qquad \text{(XVII, 5)}$$

où τ est le temps de relaxation;

E une grandeur considérée comme une énergie d'activation;

σ la tension;

τ_0 et a des constantes caractéristiques du polymère donné.

Le temps de relaxation de différents polymères et à diverses températures se situe entre 10^{-8} seconde et plusieurs dizaines d'années (à l'état solide).

Cependant, cette équation n'exprime le phénomène que sous une forme globale. En réalité, cette dépendance est beaucoup plus complexe. La relaxation est propre, dans une mesure plus ou moins grande, à toutes les formes de déplacement des particules, mais la vitesse de relaxation de ces formes peut varier, pour un polymère donné et les mêmes conditions extérieures, de façon importante. Les déplacements des électrons ne sont pratiquement pas entravés;

en revanche, ceux des atomes et des groupes d'atomes, ainsi que leurs vibrations, sont ralentis à divers degrés suivant la nature de la liaison, la masse et l'intensité des interactions avec les autres particules. Ce fait influe beaucoup sur les propriétés diélectriques des polymères. Tout cela est vrai pour les déplacements et les modifications de conformation des différents maillons des chaînes et des macromolécules en entier; par ailleurs, ces modifications dépendent encore notablement du degré de polymérisation et de la structure des chaînes. La vitesse de relaxation diminue avec l'augmentation du degré de polymérisation. Ces relations sont encore plus compliquées pour

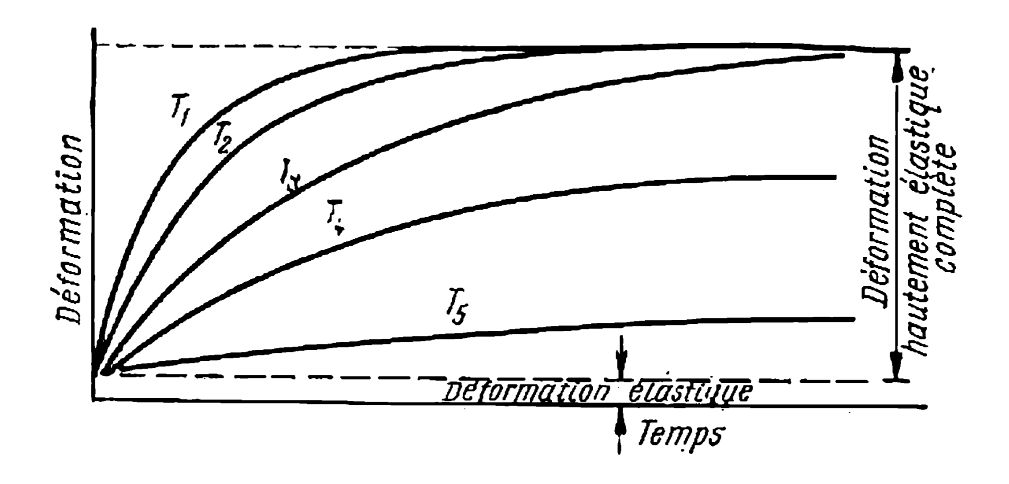


Fig. 193. Vitesse de la déformation hautement élastique dans le temps à différentes températures ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) et à tension constante (la valeur de la déformation élastique est réduite).

les polymères contenant des motifs structuraux de compositions et structures différentes, c'est-à-dire les copolymères, les polymères greffés, etc. En fait, il existe tout un ensemble de temps de relaxation qui caractérise les diverses vitesses de relaxation des différentes formes de mouvement des particules dans le polymère considéré. D'autre part, la pression a une grande influence sur la vitesse de relaxation. Lorsque la pression s'élève, la tension s'intensifie et le temps de relaxation diminue en conséquence. Cela est largement utilisé dans le formage des polymères. Le temps de relaxation dépend aussi de la présence d'autres substances. Ainsi, une des méthodes visant à augmenter la vitesse des processus de relaxation consiste à ajouter au polymère des plastifiants spéciaux.

La relaxation qui se produit lors des déformations des polymères se répercute sur beaucoup de leurs propriétés mécaniques, diélectriques, etc. Ainsi, lorsqu'une force extérieure agit périodiquement et que le temps de relaxation est important, la déformation est en retard sur la force dans une mesure plus ou moins grande. Par suite, le module d'élasticité du polymère est plus grand dans le cas d'une

perturbation à fréquence élevée que dans le cas d'une force constante; son élasticité est donc dans ce cas moins grande.

Il est nécessaire de tenir compte de cette relaxation lorsqu'on étudie les courbes thermomécaniques (§ 235). Une déformation

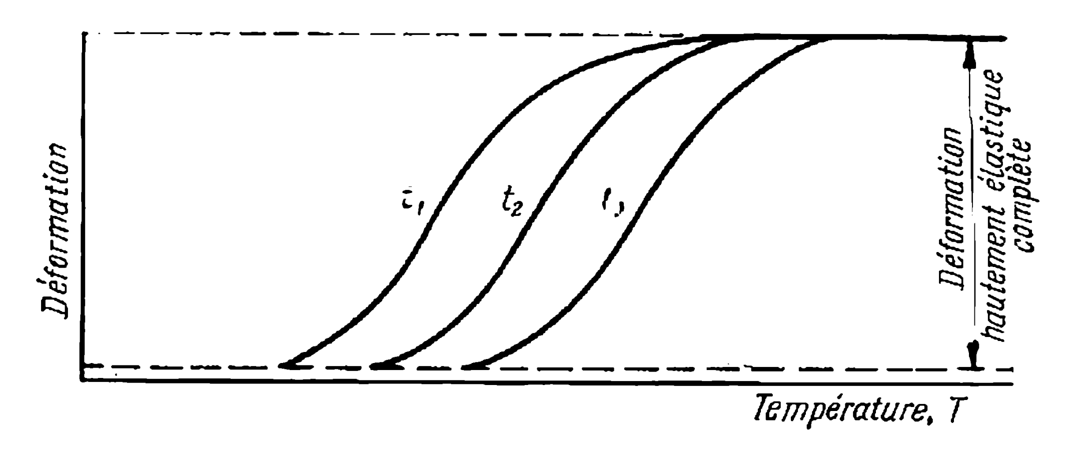


Fig. 194. Déformation hautement élastique en fonction de la température à tension constante (courbe thermomécanique) pour des intervalles de temps différents

hautement élastique complète du polymère donné, à charge égale, dépend assez peu de la température, mais on atteint beaucoup plus vite cet état en augmentant la température. Les fig. 193 et 194 montrent les rapports observés d'après V. Karguine et G. Slonimski.

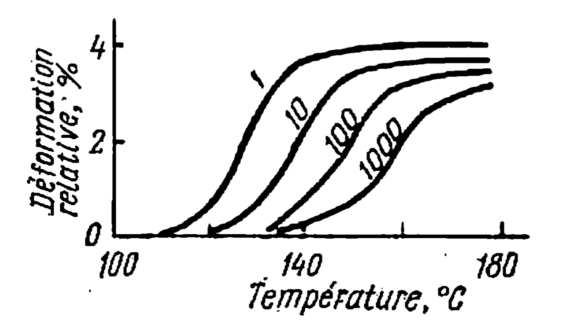


Fig. 195. Variation de la déformation de haute élasticité du polyméthacrylate de méthyle en fonction de la température pour des charges périodiques de diverses fréquences (1, 10, 100 et 1000 vibrations par minute)

La fig. 195 représente la variation de la déformation du polyméthacrylate de méthyle en fonction de la température sous l'action de charges périodiques de diverses fréquences (1, 10, 100 et 1000 vibrations par minute). Le module d'élasticité est le plus sensible à la fréquence des vibrations au voisinage du domaine de l'état de haute élasticité. Cela s'explique par le fait qu'à des températures plus élevées, le temps de relaxation devient tellement petit qu'il n'a plus de grande influence sur les processus se déroulant aux vites-

ses ordinaires, tandis qu'aux températures plus basses, la vitesse de relaxation diminue tellement que l'influence de la relaxation ne se manifeste pratiquement plus.

Les méthodes d'étude et de caractéristique des propriétés de déformation des polymères dans un large intervalle de températures, décrites ci-dessus et au § 235, c'est-à-dire la méthode température-fréquence (fig. 195), élaborée par A. Alexandrov et Y. Lasourkine, et la méthode thermomécanique (fig. 188), mise au point par V. Karguine et T. Sogolova, ces méthodes sont basées toutes les deux sur la définition de la déformation du polymère en présence d'une force extérieure (périodique ou constante) déterminée. Des auteurs américains (Tobolsky, Ferry et coll.) partent de la définition de la relaxation de tension à la déformation constante donnée, valable également pour un large intervalle de températures. Bien que ces grandeurs puissent différer sensiblement aux intervalles de temps différents à partir du moment de déformation, le caractère général de la relation pour un polymère donné ne subit pourtant pas de grands changements. Aussi la comparaison pour des intervalles de temps égaux suffit-elle. Chacun des trois méthodes mentionnées a ses avantages selon le domaine d'étude des polymères.

§ 238. L'état vitreux des polymères. Les polymères linéaires tout comme les polymères tridimensionnels sont à l'état vitreux à une température inférieure à la température de vitrification.

Pour les polymères linéaires, l'état vitreux et l'état de haute élasticité sont les états normaux se rapportant à des températures différentes. La température à laquelle le polymère refroidi passe de l'état de haute élasticité à l'état solide (température de vitrification) est une importante caractéristique du polymère. Par exemple, les températures de vitrification des caoutchoucs sont inférieures à la température ambiante. Les polymères dont la température de vitrification est plus élevée sont à l'état vitreux dans les conditions ordinaires mais ils passent à l'état de haute élasticité lorsqu'on élève suffisamment la température, à condition toutefois que celle-ci soit inférieure à leur température de décomposition.

La température de vitrification d'un polymère donné n'est pas une grandeur rigoureusement constante car l'intervention des phénomènes de relaxation la fait dépendre de la vitesse de refroidissement, de la nature des actions mécaniques et de certains autres facteurs.

La relation entre la température de vitrification et la vitesse de refroidissement peut être établie si on compare la variation du volume d'un polymère en fonction de la température à diverses vitesses de refroidissement. La fig. 196 représente cette relation pour le polystyrène. Le coefficient de dilatation thermique du polymère

donné n'est pas le même pour l'état solide et l'état de haute élasticité. Aussi les courbes qui expriment le volume du polymère en fonction de la température présentent-elles un point d'inflexion correspondant à la température de vitrification. La ligne *ABCD* correspond aux résultats observés lors d'un brusque refroidissement du polymère, la ligne *A'B'C'D* aux valeurs obtenues pour un refroidissement de 0°,2 par minute. On voit clairement que la température de vitrification (point d'inflexion) est plus basse dans le dernier cas. Cela

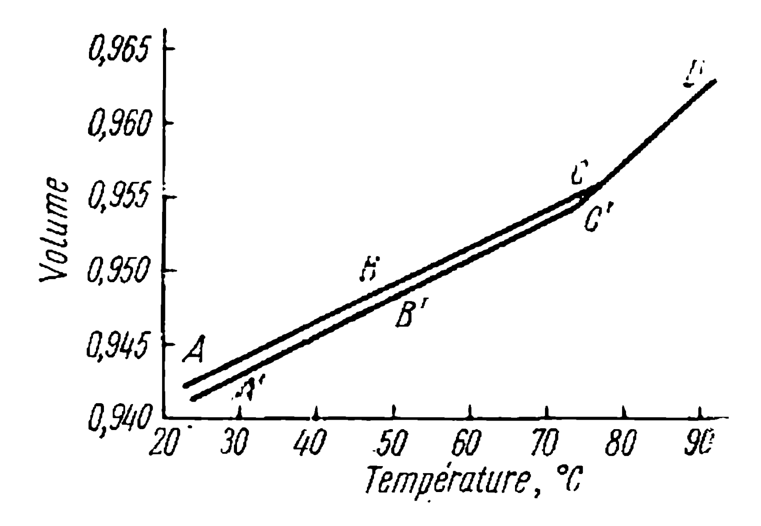


Fig. 196. Variation du volume du polystyrène ($M = 200\,000$) avec la température

tient à ce qu'un refroidissement rapide ne laisse pas le temps d'atteindre une répartition d'équilibre des particules.

On peut dégager de façon analogue la relation importante entre la température de vitrification et la nature de l'action mécanique. Le temps de relaxation décroît avec l'élévation de la température. La température de vitrification peut être considérée comme la température à laquelle le temps de relaxation du polymère refroidi devient plus grand que la période d'action de la force extérieure. Aussi, dans le cas de charges à fréquences élevées, cet état correspond à une température plus élevée que dans le cas de charges à variations lentes ou dans des conditions invariables. En d'autres termes, le polymère se comporte, dans l'intervalle compris entre ces températures, comme un corps solide à l'endroit des charges à fréquences élevées, car ses particules n'ont pas le temps de se réarranger en fonction des variations des conditions extérieures; il sera élastique, au contraire, vis-à-vis d'une force extérieure qui varie lentement ou qui ne varie pas. Ainsi, lorsque les actions sont très rapides (chocs) ou qu'il s'agit d'une vibration, le polymère semble être à l'état solide, alors qu'il sera, à la même température, à l'état de haute élasticité pour les charges permanentes ou variant lentement. Inversement, dans le

cas d'actions très prolongées une déformation de haute élasticité peut être observée à des températures suffisamment basses pour que le polymère soit à l'état solide pour les actions à vitesse usuelle. On dit donc que la température de vitrification d'un polymère donné peut différer suivant la nature de la force agissante. Le *fluage* (cf. p. 587) des matières plastiques, que l'on observe parfois à des températures inférieures à la température de vitrification (si cette dernière est déterminée par les méthodes ordinaires) en est une conséquence.

Les savants soviétiques A. Alexandrov, G. Gourévitch et Y. Lasourkine ont établi dans leurs travaux que la température

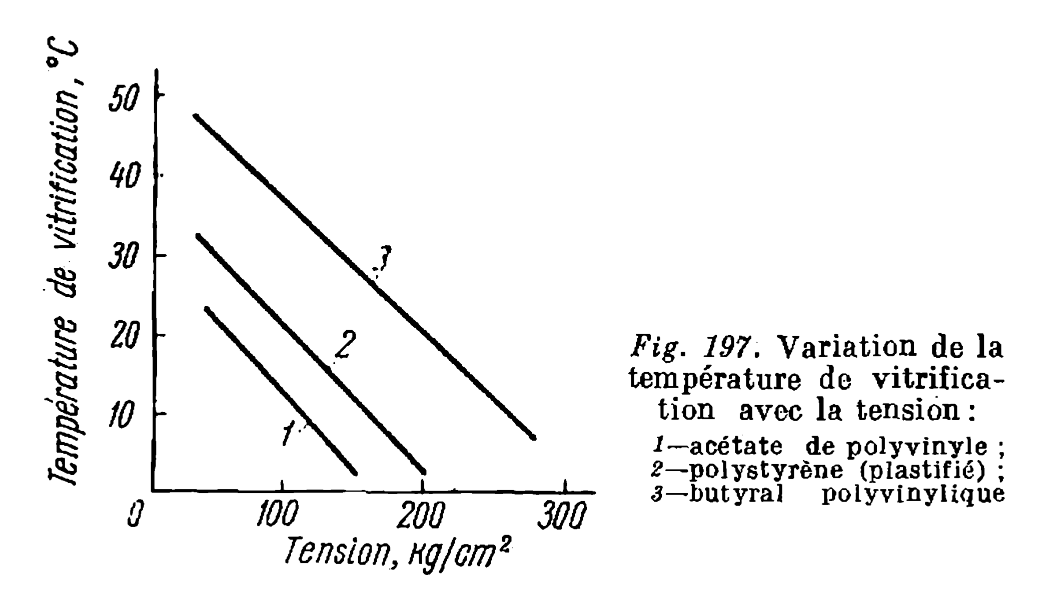


Fig. 197. Variation de la température de vitrification avec la tension:
1—acétate de polyvinyle;
2—polystyrène (plastifié);
3—butyral polyvinylique

de vitrification des polymères dépend aussi de la tension: elle s'abaisse lorsque la tension s'élève (fig. 197). Cela s'explique par la diminution de l'énergie d'activation des réarrangements moléculaires sous l'influence de la tension.

On pourrait penser que les températures de vitrification déterminées dans des conditions invariables suffisent pour caractériser les polymères et pour les comparer. Pourtant, la variation de la température de vitrification en fonction de la fréquence de la charge périodique présente, elle aussi, de l'intérêt tant du point de vue théorique que pratique. L'importance pratique de cette variation est facile à comprendre, il suffit de dire par exemple que chaque point d'un pneu d'automobile subit, lorsque le véhicule est en mouvement, une charge périodique dont la fréquence est d'autant plus grande que la vitesse est élevée. Le caoutchouc reste élastique seulement aux températures supérieures à la température de vitrification. La résistance au froid du caoutchouc déterminée d'après la température de vitrification à charge constante ne peut définir sa résistance au froid dans n'importe quelles conditions d'exploitation puisque

la température de vitrification est plus élevée pour des charges périodiques.

Ainsi, il ne faut pas oublier que les valeurs de la température de vitrification de certains polymères dans des conditions invariables (*Tableau 63*) ne caractérisent pas les propriétés de ces polymères soumis à des forces variables. Le passage d'un polymère donné de l'état vitreux à l'état de haute élasticité ou inversement ne peut être rapporté à une certaine température rigoureusement fixée, car, lorsque la température s'élève, les propriétés de haute élasticité du polymère commencent à se manifester à des températures diverses suivant la nature de la force agissante, l'état de tension du polymère lui-même et les autres facteurs.

En général, la déformabilité des polymères est bien plus petite à l'état vitreux qu'à l'état de haute élasticité. Le module d'élasticité des polymères linéaires à l'état vitreux ne dépasse pas celui du bois (sapin). Lorsqu'ils sont soumis à des charges constantes prolongées (même à des températures au-dessous de la température de vitrification), les polymères *fluent* *. Cette propriété est également liée au phénomène de relaxation. Il faut toujours en tenir compte, car à la différence de l'acier et de la majorité des autres métaux qui ne fluent sensiblement qu'à de hautes températures, cette propriété peut se manifester chez les polymères à des températures ordinaires ou modérément élevées. Cela s'explique par la faiblesse de la liaison entre les chaînes et par leur faculté à se déployer sous l'action de forces extérieures.

Les polymères linéaires ont une aptitude au fluage plus grande que les polymères spatiaux. A la température ambiante leur fluage peut être dans un rapport de 1 à 1 000, et celui de l'acier est des dizaines et des centaines de millions de fois moins important. Aussi de nombreux polymères à l'état pur ne peuvent servir à former des objets destinés à subir une charge prolongée. Le fluage augmente avec l'élévation de la température **. Il est possible de réduire substantiellement le fluage en ajoutant à la masse du polymère certaines charges (§ 242) ou encore par d'autres moyens.

La fig. 198 représente les courbes caractéristiques qui expriment la déformation en fonction du temps pour un matériau fluant. A l'instant t_0 l'échantillon est soumis à une force qui reste constante jusqu'à l'instant t_1 (par exemple quinze jours). La déformation qui atteint d'abord la valeur OA, croît jusqu'à l'instant t_1 où la force

---

* *Le fluage des matériaux polymères est le processus de déformation continue, plastique ou élastique, qu'ils subissent sous l'action d'une tension statique prolongée.*

** C'est pourquoi les objets destinés à être utilisés à des températures assez élevées (en particulier dans un climat tropical) doivent être éprouvés dans les conditions correspondantes.

cesse d'agir. Il s'ensuit une diminution de la déformation. La déformation qui subsiste diffère suivant les différents polymères et conditions. Elle décroît pourtant de façon continue pendant une longue période suivant des courbes qui se distinguent quelque peu pour les divers matériaux, et tend vers une certaine valeur d'une déformation « permanente ». Ces relations montrent que la déformation

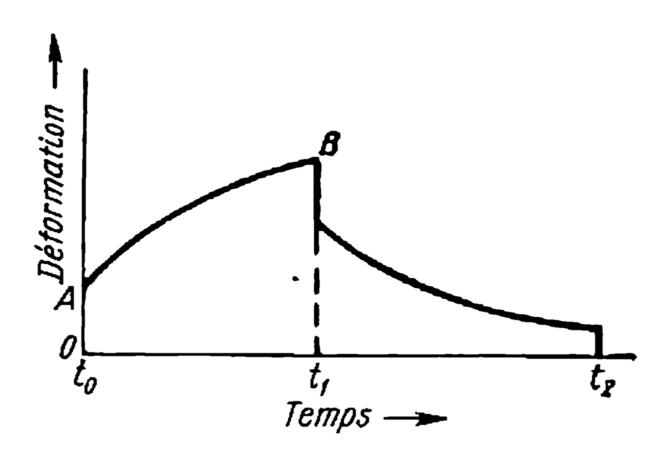


Fig. 198. Variation de la déformation en fonction du temps: $t_0 - t_1$ pour une charge constante ; $t_1 - t_2$ sans charge

du matériau dans l'intervalle $t_0 - t_1$ conditionnée par son fluage comprend une déformation élastique et une déformation plastique.

A côté de la température de vitrification, la *température de fragilité* T_{fr} est une caractéristique importante des polymères. On appelle ainsi la température au-dessous de laquelle le polymère devient cassant (cf. p. 590). Si on la détermine en agissant sur le polymère dans des conditions invariables, la température de fragilité s'avère être un peu inférieure à la température de vitrification.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que la déformation des corps. Du point de vue pratique, la rupture des corps a, elle aussi, une grande importance; elle se produit lorsque l'action de la force extérieure surpasse la limite de résistance du matériau donné. On distingue la résistance à la traction (résistance à la rupture), à la compression, etc.

Arrêtons-nous à la résistance à la traction. En connaissant la nature des liaisons entre les particules, l'énergie de ces liaisons et les autres paramètres, on peut évaluer approximativement, par un calcul théorique, la valeur de cette résistance. Les paramètres calculés théoriquement coïncident de façon satisfaisante avec les données expérimentales pour certaines substances. Toutefois, la valeur de la limite de résistance déterminée par voie expérimentale se révèle, pour les polymères linéaires (et pour certains autres matériaux), beaucoup plus petite que la valeur calculée. En effet, il est impossible de tenir compte, lors des calculs, de nombreux défauts de structure des matériaux (failles, impuretés, etc.).

Les polymères spatiaux résistent beaucoup mieux à la formation de failles que les polymères linéaires non orientés ; par suite, la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques de la résistance mécanique est moins importante dans le cas des polymères spatiaux.

Cette différence décroît avec l'augmentation du degré d'orientation des molécules des polymères, y compris les matériaux fibreux. Pour certaines fibres d'origine animale ou végétale, cette différence est très petite.

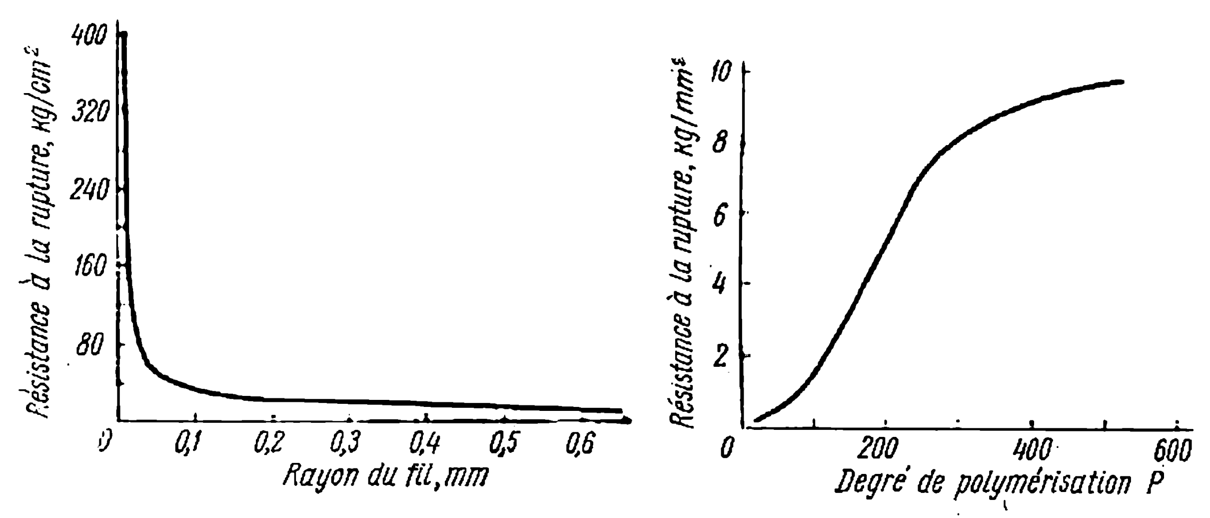


Fig. 199. Variation de la résistance des fils de verre en fonction de leur rayon

Fig. 200. Variation de la résistance à la rupture en fonction du degré de polymérisation

Les données expérimentales obtenues par S. Jourkov montrent que la résistance de fibres, des fils fins de verre ou de quartz par unité de surface de la section transversale augmente vivement avec la diminution du diamètre du fil (fig. 199) et qu'à la limite, elle atteint la valeur calculée théoriquement. On l'explique par la probabilité moindre des défauts de structure accidentels pour les fils plus ténus.

La variation de la résistance du polymère en fonction des défauts structuraux est à la base de sa modification avec la variation de la durée d'application de la force. Plus cette durée est prolongée, moins importante peut être la force destructrice.

La fig. 200 représente une courbe de variation de la résistance à la rupture en fonction du degré de polymérisation P, courbe assez caractéristique des polymères linéaires. Lorsque P est petit, la résistance est peu élevée ; elle s'accroît rapidement avec l'augmentation du degré de polymérisation de 100 à 300 et reste presque constante à partir de $P = 400$. Cela tient à ce que pour les petites molécules du polymère, il suffit de surmonter les forces d'attraction intermoléculaire relativement faibles (les molécules glissent longitudina-

lement les unes sur les autres) ; lorsque les chaînes sont longues, le déchirement du polymère s'effectue par la rupture des chaînes elles-mêmes, donc des liaisons valentes.

Lorsque la température s'élève, la résistance à la rupture des polymères linéaires diminue en général. La fig. 201 représente la variation de la résistance à la rupture d'un échantillon de polyéthylène lorsque la température varie de —70 à +100 °C. Il ne faut pas

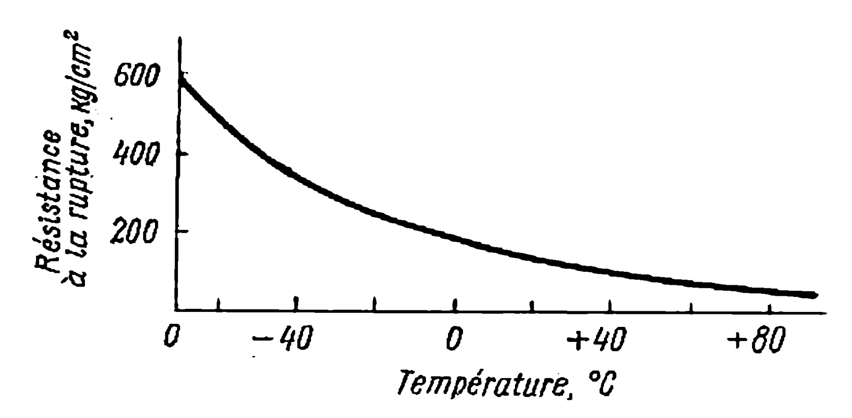


Fig. 201. Variation de la résistance à la rupture du polyéthylène en fonction de la température

oublier que le polyéthylène voit son degré de cristallinité baisser de façon importante entre 60 et 100 °C, ce qui se répercute sur la résistance du matériau.

La *nature de la rupture* du corps (par déformation purement élastique ou élastico-plastique) a une grande importance pratique. Lorsque la limite de résistance est inférieure à la limite d'élasticité, le corps se déchire avant (c'est-à-dire pour une action moindre) le début de la déformation plastique. Ces corps sont dits *cassants*. Lorsque la résistance à la rupture dépasse la limite d'élasticité, la rupture ne se produit qu'après que le corps a subi une certaine déformation plastique.

Plus précisément, la *fragilité est la propriété d'un corps de se rompre sous une charge permanente sans être sensiblement déformé.* On en distingue la fragilité au choc qui est en général caractérisée par la *résilience du matériau*, déterminée dans certaines conditions de référence et qui est en fait l'inverse de la fragilité.

Par suite du temps de relaxation important des polymères, leur fragilité diffère souvent de façon considérable selon qu'il s'agit des actions permanentes et des chocs. La résilience est l'une des caractéristiques les plus importantes de la résistance de nombreuses matières plastiques.

Pour augmenter la résistance des polymères, on recourt parfois au procédé d'orientation, qui consiste à étirer le polymère dans une ou deux directions à température élevée (supérieure à la température de vitrification). Cela a pour

effet d'orienter et d'étendre les molécules du polymère. Le polymère étiré est refroidi jusqu'à une température sensiblement inférieure à la température de vitrification. Par suite de la grande augmentation du temps de relaxation due au refroidissement, le polymère dans un état de contrainte (comme s'il était trempé) conserve la structure qu'il a acquise. Ce procédé n'est bien sûr applicable qu'au cas où la température de vitrification du polymère est supérieure de 50 à 70° à la température à laquelle le matériau doit être utilisé. Par ailleurs, si l'élévation de la température est plus importante, la nature de l'effet atteint est modifié, car l'orientation des molécules se rapproche plus d'un état d'équilibre.

L'orientation des chaînes des polymères entraîne une élévation sensible de leur résistance mécanique et une diminution de leur aptitude à être allongés. Leur température de fragilité s'en trouve abaissée et leur résistance au froid accrue, mais leur résistance statique ne tombe pas (comme cela se produit lorsqu'on utilise des plastifiants).

L'orientation des chaînes a une grande importance dans la fabrication des fibres artificielles. Une orientation préliminaire des molécules du polymère se produit déjà lors de l'extrusion par la filière. Un étirement supplémentaire, effectué lors du bobinage des fils et lors du traitement ultérieur de la fibre (étirage) provoque un déploiement complémentaire des chaînes et augmente leur orientation. La rigidité des fils, la ténacité et le temps de relaxation s'en trouvent élevés.

§ 239. La plastification des polymères. Pour augmenter l'élasticité des polymères et pour réduire leur fragilité, on recourt souvent à la plastification. La plastification d'un polymère est caractérisée, en particulier, par l'abaissement de ses températures de vitrification et de fluidité. Cela peut être atteint de deux façons : soit en ajoutant au polymère des plastifiants spéciaux (certains liquides de basse masse moléculaire à point d'ébullition élevé), soit en modifiant la composition de polymère par des méthodes de copolymérisation *.

En général, les polymères jouissent de la propriété d'absorber certains liquides (avec lesquels le polymère donné « est compatible »). Ce polymère gonfle et son volume s'accroît. Les molécules du liquide s'insérant entre les maillons des chaînes, les chaînes sont écartées et les liaisons interchaînes atténuées. On constate un abaissement de la température de vitrification, une diminution de la viscosité et d'autres effets conditionnés par l'affaiblissement des liaisons intermoléculaires ; toutefois, la température de fluidité s'en trouve, elle aussi, abaissée. En définitive, l'intervalle de température correspondant à l'état de haute élasticité est déplacé dans le sens des basses températures. La figure 202 montre l'influence de la présence de la tributyrine (ester de la glycérine et de l'acide butyrique) dans le chlorure de polyvinyle sur ces paramètres, tandis que la fig. 203 représente l'action d'un plastifiant sur des courbes thermomécaniques, semblables à celles de la fig. 188. Lorsque la proportion du plastifiant

* L'étude de l'influence de la composition du copolymère sur la plasticité et la température de vitrification sort du cadre de cet ouvrage.

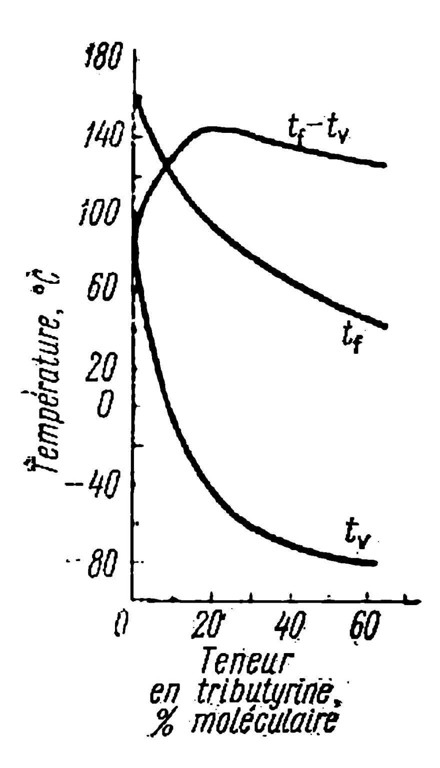


Fig. 202. Variation de t_v, de t_f et de $t_f = t_v$ en fonction de la teneur en tributyrine du chlorure de polyvinyle

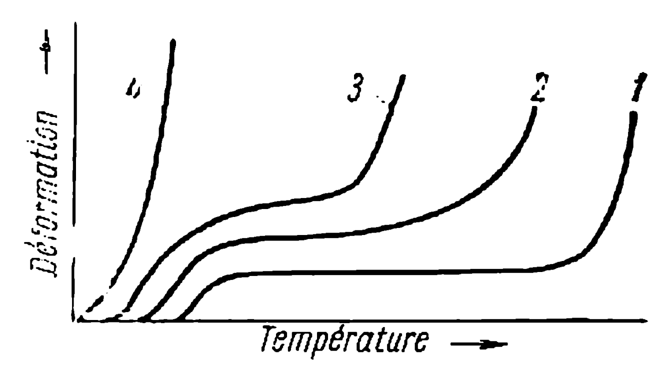
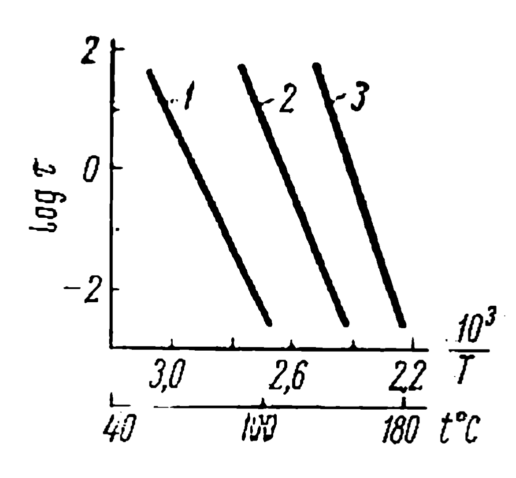


Fig. 203. Variation des propriétés thermomécaniques lors de la plastification:

1 — polymère non plastifié ; 2 et 3 — polymère plastifié ; 4 — polymère en solution dans le plastifiant

Fig. 204. Variation du temps de relaxation en fonction de la température:

1 — polyméthacrylate de méthyle à 30 % de plastifiant ; 2 — *id.* à 10 % de plastifiant ; 3 — sans plastifiant



s'élève (courbes *2* et *3*), les températures de vitrification et de fluidité s'abaissent et se rapprochent l'une de l'autre pour une concentration du plastifiant suffisante; de plus, le domaine de haute élasticité du polymère se restreint. Il disparaît lorsque le système devient une solution liquide du polymère dans le plastifiant (courbe *4*).

L'addition du plastifiant raccourcit le temps de relaxation. La fig. 204 montre la variation du temps de relaxation (à diverses températures) en fonction de l'incorporation du plastifiant au polyméthacrylate de méthyle. Il est facile de se rendre compte que la variation du temps de relaxation avec la température est de même forme pour les échantillons plastifiés que pour l'échantillon ne contenant pas de plastifiant, la position des courbes étant, toutefois, notablement différente.

Le choix des plastifiants diffère selon les polymères. Il est indéniable que, dans bon nombre de cas, les molécules des plastifiants ne se bornent pas à se disposer entre les molécules du polymère mais qu'elles entrent en interaction avec celles-ci et lorsque des groupes hydroxyle sont présents dans les molécules des deux espèces, elles peuvent être réunies par une liaison hydrogène. En additionnant divers plastifiants polaires aux polymères polaires, on constate que l'action des plastifiants est proportionnelle à leur concentration molaire. Toutefois, l'abaissement de la température de vitrification est proportionnel non pas à la concentration molaire mais à la concentration volumique des plastifiants. Il convient de souligner que les conclusions précédentes sont relatives à l'influence du plastifiant sur la seule température de vitrification.

Lorsque la proportion du plastifiant augmente, la résistance du polymère en face des charges permanentes s'abaisse, tandis que sa résistance à l'action des charges à fréquences élevées ou des chocs s'accroît par suite de la diminution du temps de relaxation.

Un des défauts des plastifiants est que, dans certains cas, ils peuvent s'évaporer progressivement. Il en résulte une élévation graduelle de la rigidité du polymère et une diminution de son élasticité et de sa résistance au froid, en particulier si le plastifiant utilisé est relativement volatil.

§ 240. L'état plastique (visqueux) des polymères. La température de fluidité n'est pas, elle non plus, une constante rigoureusement déterminée pour un polymère donné, puisque les polymères acquièrent la plasticité et la fluidité à mesure de l'élévation de la température et que ces propriétés dépendent beaucoup de la nature de l'influence et des autres facteurs. De plus, la plasticité et la fluidité dépendent aussi de façon sensible du degré de polymérisation et de la présence dans le polymère d'autres substances et, en particulier, des plastifiants.

L'état plastique des polymères a une grande importance. La fabrication des fibres ou le formage des matières plastiques s'effectuent précisément à l'état plastique du matériau.

L'étude de la plasticité et de la fluidité des polymères est rendue difficile par l'apparition, dans ces processus, d'une déformation élastique ou de haute élasticité qui vient s'ajouter à la déformation plastique ou à l'écoulement du matériau. Lorsque la vitesse de relaxation est petite, il est pratiquement impossible d'éviter ces influences ou même de les évaluer avec une bonne précision.

Dans certains cas, lorsqu'il s'agit d'apprécier le comportement du matériau lors du traitement, la détermination rigoureuse de la nature de la déformation permanente peut ne pas être aussi indispensable, car dans le domaine de températures infiniment plus basses où le matériau doit passer, le temps de relaxation est tellement prolongé que la partie de haute élasticité de la déformation peut se conserver pendant un temps indéfiniment long. Il ne faut pas oublier que la déformation plastique est la seule qui ne laisse pas dans le matériau de tensions internes. La partie résiduelle de la déformation de haute élasticité laisse de telles tensions, et dès qu'une occasion se présente, par exemple lors d'une élévation de température suffisante ou lors de l'introduction d'un plastifiant, cette partie de la déformation diminuera ou disparaîtra en fonction de la vitesse de relaxation et de la période pendant laquelle les matériaux restent dans ces conditions.

Pour faire disparaître la déformation résiduelle de haute élasticité ou pour la réduire, on peut augmenter la vitesse de relaxation par différents moyens (élévation de la température, élévation de la pression, augmentation de l'intervalle de temps pendant lequel elles agissent, addition de plastifiant) ou recourir à l'action simultanée de deux ou d'un plus grand nombre de ces facteurs.

Dans le cas du polyisobutylène, on a établi, par voie expérimentale, la relation suivante entre la tension et la déformation résiduelle de traction vraie :

$$\sigma = k\frac{d\varepsilon}{dt} \qquad \text{(XVII, 6)}$$

où ε est le rapport de l'allongement résiduel vrai $(l - l_0)$ à la longueur initiale de l'échantillon l_0;
k une constante.

Les savants soviétiques V. Karguine et T. Sogolova ont étudié la viscosité η des échantillons de polyisobutylène de divers degrés de polymérisation, ainsi que la variation de leur viscosité avec la température (la viscosité est la grandeur inverse de la fluidité). Les résultats des expériences ont révélé que la viscosité du polymère augmente dans le processus de déformation plastique; cela peut être dû au déploiement des chaînes des polymères.

La fig. 205 représente la variation de la déformation plastique en fonction du temps pour le polyisobutylène de diverses masses moléculaires, tandis que la fig. 206 montre la relation entre la viscosité commençante de ces échantillons et la température. La viscosité de chacun des échantillons décroît rapidement avec la température.

L'influence du degré de polymérisation sur la viscosité peut être illustrée à l'aide de données obtenues par Flory. Dans tous les cas,

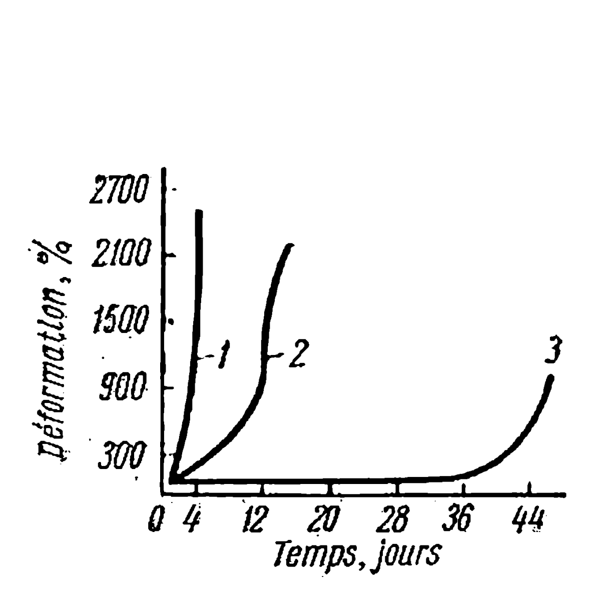


Fig. 205. Variation de la déformation plastique du polyisobutylène en fonction du temps d'écoulement pour des échantillons de diverses masses moléculaires:

1 — pour $M = 1{,}6 \cdot 10^6$; 2 — pour $M = 3{,}5 \cdot 10^6$; 3 — pour $M = 5{,}3 \cdot 10^6$

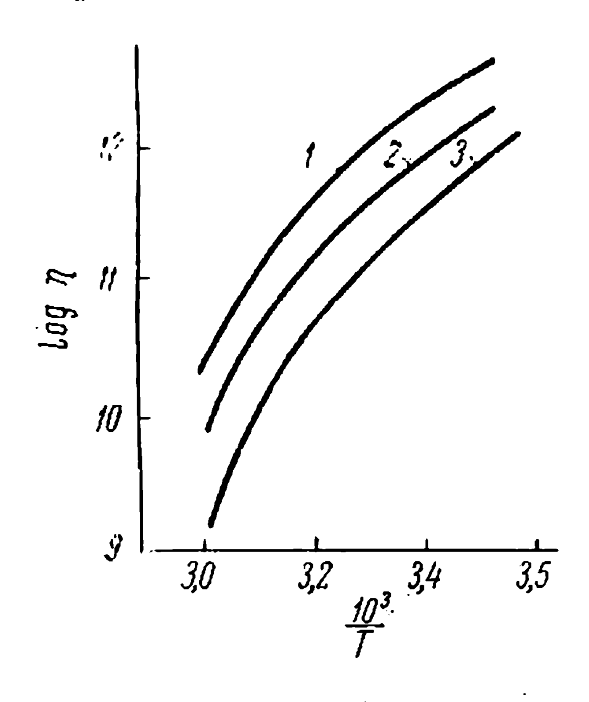


Fig. 206. Variation de la viscosité commençante du polyisobutylène avec la température:

1 — pour $M = 1{,}6 \cdot 10^6$; 2 — pour $M = 3{,}5 \cdot 10^6$; 3 — pour $M = 5{,}3 \cdot 10^6$

la viscosité augmente avec l'élévation du degré de polymérisation. De plus, si on a affaire à des échantillons de masses moléculaires relativement peu élevées d'adipate de polydécaméthylène (ou d'autres polymères), $\log \eta$ est une fonction linéaire de $\sqrt{P}$ (fig. 207). Pour des échantillons à masses moléculaires élevées, la croissance de $\log \eta$ se ralentit progressivement avec l'élévation du degré de polymérisation ou de la masse moléculaire (fig. 208).

La fig. 206 montre aussi que la viscosité varie avec la température de façon pratiquement identique pour les échantillons de masses moléculaires différentes (courbes *1*, *2*, *3*). Cela signifie que l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux $E^* = R \dfrac{d \ln \eta}{d\left(\dfrac{1}{T}\right)}$ ne dépend

pas du degré de polymérisation. Ceci est également vrai pour les autres polymères de P suffisamment élevé. La cause en est que l'énergie d'activation E^* est déterminée par la grandeur de l'énergie nécessaire pour déplacer un élément mobile de la chaîne, c'est-à-dire dans notre cas, un maillon de la chaîne du polymère, et qu'elle ne dépend pas du nombre de maillons ; quant à la viscosité, elle est déterminée par

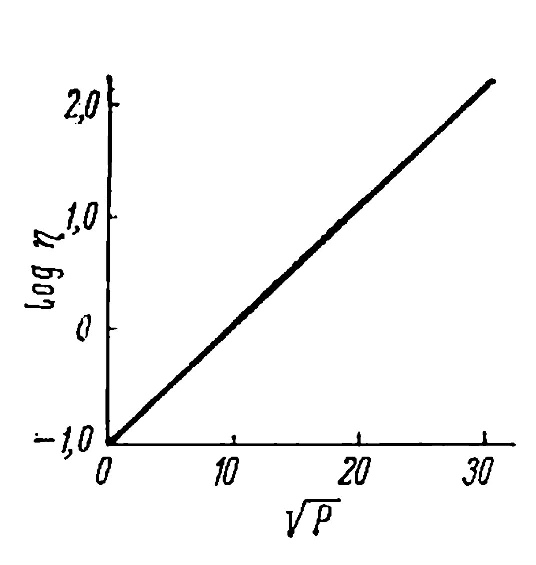


Fig. 207. Variation de la viscosité de l'adipate de polydécaméthylène à 109° en fonction du degré de polymérisation

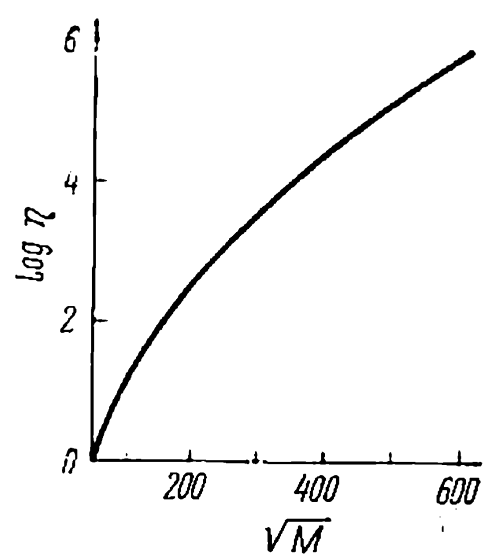


Fig. 208. Variation de la viscosité du polystyrène à 217° en fonction de la masse moléculaire

le déplacement de diffusion de toute la macromolécule, déplacement qui devient de plus en plus difficile avec l'élévation du degré de polymérisation.

Arrêtons-nous brièvement à l'aspect physico-chimique des processus de formage des polymères, puisque ces processus sont fondés sur l'utilisation des propriétés plastiques définies plus haut. Considérons seulement le cas des polymères thermoplastiques.

Les différences dans la nature de la déformation que manifestent les polymères aux différentes températures et l'influence des phénomènes de relaxation doivent entrer en ligne de compte lors du choix du régime de formage des matériaux polymères thermoplastiques. Lorsque la déformation du matériau est (en totalité ou en partie) une déformation de haute élasticité, c'est-à-dire qu'elle est réversible, le matériau tend à réduire spontanément la déformation, quand la pression extérieure cesse de s'exercer jusqu'à la récupération partielle ou totale de sa forme initiale. C'est là un phénomène de relaxation ; le temps de relaxation des polymères augmente vivement avec l'abaissement de la température (et de la pression). Aussi, lorsque les objets fabriqués à température élevée sont rapidement soumis à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, ils peuvent conserver, de façon prolongée, la forme qu'ils ont acquise ; on n'observe pas de déformation notable, mais les tensions internes de structure persistent. Lorsqu'il est soumis à une température élevée (même pendant une brève durée si la température est assez élevée), un tel objet peut se déformer spontanément par suite de la diminution du temps de relaxation que cet échauffement aura entraînée. La méthode de formage à des températures infé-

rieures à la température de fluidité est surtout employée dans les cas où l'objet n'aura pas à supporter des températures ou des pressions importantes. (Lorsqu'on travaille le polymère dont les températures de fluidité et de vitrification sont relativement basses, il convient de tenir compte des conditions climatiques dans lesquelles les objets seront utilisés.) S'il est indispensable de fabriquer un objet dont la forme soit stable et ne varie pas sous l'action des échauffements brefs (inférieurs à la température de fluidité) ou des charges, la déformation doit être plastique. Cela n'est atteint que si la température de formage est supérieure à la température de fluidité.

Les processus de diffusion qui sont à la base de la déformation plastique des polymères ne se produisent pas instantanément mais dans un intervalle de temps déterminé. Aussi, lorsque la durée de formage est insuffisante, la déformation reste, dans une mesure plus ou moins grande, une déformation de haute élasticité, si bien que lorsqu'il est refroidi, l'objet conserve les tensions de structure interne et reste capable d'une déformation inverse spontanée. Pour réduire le temps nécessaire à une déformation plastique du matériau, on effectue le formage à une température sensiblement supérieure à la température de fluidité et sous une pression élevée. Ces deux facteurs réduisent le temps de relaxation: un intervalle de temps moindre suffit pour que se produisent les modifications de la structure interne nécessaires à la disparition des tensions internes, à l'obtention d'une déformation plastique stable et des objets indéformables. Cependant, certains polymères sont décomposés par une élévation ultérieure de la température, aussi cette méthode n'est-elle pas toujours applicable. Cela explique pourquoi le formage des polymères dont la température de fluidité et la température de décomposition sont voisines présente beaucoup de difficultés. Ces difficultés sont quelquefois surmontées par l'addition d'un plastifiant, ce qui provoque un abaissement de la température de fluidité et, par conséquent, une diminution du temps de relaxation; d'ailleurs la température de vitrification est, elle aussi, diminuée.

Le formage des polymères thermodurcissables doit être effectué dans le court intervalle de temps où le polymère, porté à température élevée, se ramollit ou passe à un état visqueux, avant de durcir à la suite des processus chimiques qui établissent de nouvelles liaisons solides entre les chaînes et créent un squelette spatial unique. Une fois le formage terminé, il convient d'élever la température; la vitesse de durcissement en est accrue. Le régime du processus doit garantir une assez grande vitesse de durcissement, indispensable pour assurer à la presse un rendement suffisant. La température, la pression et la durée du moulage à la presse sont liées entre elles. Le régime optimal est déterminé en tenant compte des propriétés du polymère, de la proportion des divers additifs (en particulier les durcisseurs), ainsi que des dimensions et de la forme de l'objet.

§ 241*. Propriétés diélectriques des polymères. Les composés organiques macromoléculaires sont des substances diélectriques, c'est-à-dire qu'ils ne conduisent pratiquement pas le courant électrique pour les différences de potentiel usuelles. C'est seulement à partir d'une tension très élevée que l'on observe un *percement*. Comme il est possible d'obtenir des polymères doués d'un ensemble de propriétés diélectriques intéressantes, d'une bonne résistance aux agents extérieurs, des propriétés mécaniques satisfaisantes, on les utilise souvent en qualité d'isolants.

Les caractéristiques fondamentales des propriétés diélectriques des isolants sont:

1) la constante diélectrique ε;

2) la tangente de l'angle de pertes tg δ;
3) la résistivité superficielle;
4) la résistivité volumique;
5) la rigidité électrique.

Les résistivités des polymères et leurs rigidités électriques (résistance au percement) ne sont pas encore complètement étudiées. La relation entre ces propriétés et les autres propriétés physiques et chimiques des polymères et, en particulier, les particularités de leurs structures internes n'est pas encore explicitée. On possède, par contre, des données expérimentales et théoriques suffisantes pour étudier la liaison entre la constante diélectrique et les pertes diélectriques des polymères, d'une part, et leurs autres propriétés, d'autre part. La mesure de la constante diélectrique est la méthode principale de détermination des moments dipolaires des molécules et d'étude de leurs structures polaires (§ 23). Aussi nous arrêterons-nous plus longuement aux deux premières caractéristiques techniques des propriétés diélectriques des polymères.

Lorsqu'un corps diélectrique est placé dans un champ électrique constant, les particules constitutives subissent une polarisation (§ 23). Cependant, les composantes de la polarisation totale (polarisation électronique, polarisation atomique et polarisation par orientation) n'ont pas la même vitesse. Les électrons réagissent beaucoup plus rapidement à une telle perturbation, car leur masse est très faible; le temps de relaxation des atomes et des molécules (§ 237) est bien plus grand et varié (il dépend de la nature du processus, de la masse des particules, etc.). Rappelons que l'agitation thermique des particules s'oppose à leur orientation. Par suite, le temps de relaxation qui résulte de la polarisation par orientation augmente de façon correspondante, et la polarisation par orientation elle-même dépend aussi de la température.

Lorsque le diélectrique est soumis à un champ électrique alternatif, les atomes et les molécules dont le déplacement est lent peuvent, selon la fréquence du champ, suivre ou non les variations de ce dernier. En général, plus la fréquence est élevée, moins le temps de relaxation pour lequel le dipôle n'arrive pas à suivre les variations du champ électrique est important; le dipôle se comporte alors comme une particule fixe.

Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les polymères peuvent être le siège d'une polarisation électronique et atomique. La polarisation par orientation ne se produit que si des groupes d'atomes polaires sont présents dans les molécules (en particulier, des groupes hydroxyle, des atomes d'halogènes, etc.). Lorsque ces groupes entrent dans la composition des macromolécules des hauts polymères, la variation de leur orientation sous l'action du champ électrique est fortement entravée. Leur temps de relaxation en est

accru et l'influence de la fréquence du champ sur la polarisation s'intensifie.

La constante diélectrique des hauts polymères est peu importante. Lorsque les molécules ne contiennent pas de groupes polaires, sa valeur est intermédiaire entre 2 et 3. Si de tels groupes sont présents dans les molécules, la constante diélectrique est de 4 à 8 et plus dans certains cas. Cette grandeur est liée à la polarisation par la relation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V \qquad \text{(XVII, 7)}$$

où P est la polarisation de la quantité de matière considérée;
V le volume de cette quantité (1 g, 1 mole, etc.);
ε la constante diélectrique.

La constante diélectrique dépend de la fréquence du champ alternatif et de la température, car la polarisation par orientation dépend de ces grandeurs.

Les polymères dont les molécules ne comprennent pas de groupes polaires ont une constante diélectrique inférieure et indépendante de la fréquence du champ. Les polymères dont les molécules contiennent des groupes polaires sont doués de constantes diélectriques élevées qui dépendent de la fréquence du champ.

On appelle *pertes diélectriques* la partie de l'énergie du corps diélectrique soumis à un champ électrique alternatif, qui se transforme en chaleur. Selon le temps de relaxation des diverses sortes de polarisation, le maximum de la polarisation du diélectrique retarde plus ou moins sur le maximum de la tension si bien qu'il se produit un certain déphasage de la polarisation par rapport aux phases de la tension. Lorsque ce déphasage ne se produit pas, les pertes diélectriques correspondantes n'ont pas lieu. De plus, ces pertes diélectriques s'annulent aussi lorsque le temps de relaxation est assez grand pour que la polarisation n'ait pratiquement pas le temps de se produire.

En plus des pertes diélectriques qui résultent de la polarisation, il faut tenir compte, en général, des pertes provoquées par une certaine conductibilité dont les matériaux réels sont toujours doués, ne serait-ce que parce qu'ils contiennent d'autres substances à l'état d'impuretés. Les polymères non polaires ne sont pas sujets à une polarisation par orientation et les seules pertes diélectriques observées sont dues à cette conductibilité; leurs valeurs absolues sont très petites.

§ 242. Les matières plastiques. De tous les matériaux connus fabriqués à base de polymères (matières plastiques, résines, fibres, colle), nous n'examinerons plus en détail que les matières plastiques.

Les différentes sortes de matériaux (métaux, polymères) sont plastiques dans un certain état. Toutefois, le terme de matière plastique a de nos jours un sens beaucoup plus étroit et beaucoup plus précis. Comme on l'a signalé au § 59, on appelle *matières plastiques* les substances constituées principalement de composés organiques macromoléculaires et douées de plasticité dans un certain état, qualité qui se perd complètement ou en partie lorsque les conditions changent. Cela permet d'obtenir des objets de formes diverses par les méthodes fondées sur la déformation plastique, par exemple par moulage sous presse à l'état plastique, et de les utiliser ensuite dans d'autres conditions comme des corps solides élastiques.

Les matières plastiques peuvent être constituées seulement de composés macromoléculaires, mais on utilise d'habitude, en plus des polymères, des charges, des plastifiants, des colorants, etc. (On a étudié au § 239 l'influence des plastifiants sur les propriétés des polymères.)

En ajoutant une charge, on peut réduire de façon substantielle la quantité dépensée d'un polymère coûteux. Cependant, les charges sont plus souvent utilisées pour modifier dans un sens adéquat les propriétés mécaniques ou autres du matériau. Ces charges peuvent augmenter dans une grande mesure la solidité mécanique du matériau, sa résistance aux températures élevées ou modifier d'autres propriétés importantes du point de vue pratique.

Divers matériaux organiques et minéraux sont utilisés à cet effet. Ces matériaux peuvent être pulvérulents (sciure, farine de bois), fibreux (amiante, fibre de verre) ou stratifiés (textiles, tissus de verre, papier, etc.). (Les matières plastiques remplies de gaz : mousses et matières plastiques poreuses, constituent un groupe particulier.) On améliore, en général, le plus la résistance en utilisant des charges stratifiées ou fibreuses. Le *Tableau 65* compare les principales propriétés mécaniques des matières plastiques fabriquées à base de résine polyester aux propriétés de cette résine à l'état pur et à celles des alliages d'aluminium et de l'acier de construction.

L'action renforçante des charges tient aux interactions de la surface de leurs particules avec les molécules du polymère. Une orientation des molécules du polymère a lieu à la suite de leur adsorption à la surface des particules ; il en résulte leur arrangement plus régulier. Ce processus n'intéresse pas seulement la couche de molécules en contact direct avec la surface de la charge mais également les couches suivantes. Lorsque le degré d'orientation des molécules s'élève, la résistance mécanique des macropolymères augmente et se rapproche de sa valeur théorique. Ces effets sont fortement intensifiés quand le degré de dispersion de la charge est très élevé. De plus, lorsque la quantité de charges est importante, le polymère n'est présent dans le matériau que sous forme de fines couches.

Tableau 65

Propriétés mécaniques de la résine polyester à l'état pur et additionnée de charges sous forme de fibre de verre (70%) et de tissu de verre (60%)

(On Compare aussl les propriétés correspondantes des alliages d'aluminium et |De l'acier de constrvction)

Matériau	Densité g/cm³	Résistance (kg/cm²)			Résilience *	Module d'élasticité kg/cm²
		à traction	à compression	à flexion		
Haut polymère à l'état pur	1,3	420	1 500	900	7	20 000-50 000
Polymère/fibre de verre	1,9	8 400	4 900	10 500	156	300 000-380 000
Polymère/tissu de verre . .	1,7-1,9	1 800-3 500	2 100-2 500	2 100-3 500	56	100 000-350 000
Alliages d'aluminium . .	2,7	700-2 500	700-1 100	700-1 800	44	700 000-800 000
Acier (de construction) . .	7,8	7 000-8 400	3 500-4 200	4 200-4 600	100	1 900 000-2 100 000

* Par rapport à l'acier.

Tout comme les fils de verre dont la résistance par unité de surface de la section transversale est d'autant plus grande que leur diamètre est petit (cf. p. 589), les couches les plus fines sont douées de la résistance mécanique la plus grande, surtout si les molécules de la couche superficielle sont orientées.

L'augmentation de la résistance peut être due, dans une grande mesure, aux grains et aux fils de la charge qui constituent des obstacles naturels à l'apparition et à l'élargissement de failles dans le matériau. D'autre part, il faut signaler que l'addition de charges peut fortement élever la résilience des éprouvettes entaillées et réduire le fluage du polymère. Les charges stratifiées ou fibreuses exercent une action particulièrement favorable (celle-ci diffère, bien sûr, selon les directions). Ainsi, si on additionne du tissu à la résine phénolformol, la résilience de cette dernière est de-

25 kg·cm/cm² (ce chiffre est de 18 kg·cm/cm² pour les échantillons entaillés). La fibre ou le tissu de verre sont particulièrement intéressants dans de nombreux cas.

Bien sûr, pour chaque propriété, il existe une proportion optimale de charge. Cependant, cet optimum varie selon les propriétés et les conditions d'exploitation des matériaux polymères.

§ 243. Les solutions de polymères. Tout comme les autres substances, les polymères peuvent se dissoudre dans certains liquides de faible masse moléculaire. Suivant leur composition chimique et leur structure interne, les divers polymères se distinguent par leur solubilité dans différents liquides. Les polymères linéaires sont le plus solubles lorsqu'ils ne possèdent pas de liaisons interchaînes solides. La formation de telles liaisons fait tomber la solubilité; les polymères à squelette rigide ne peuvent passer en solution.

Les solutions de polymères se distinguent par de nombreuses propriétés des solutions habituelles de substances à petites molécules. Pour se rendre compte plus clairement des causes de cette différence, examinons tout d'abord le processus de dissolution qui présente, dans ce cas, des particularités essentielles.

Lorsqu'un polymère est en contact avec un liquide de faible masse moléculaire, les particules de chacune de ces substances peuvent commencer à s'introduire dans l'autre. Bien sûr, les macromolécules du polymère sont en l'occurrence beaucoup plus gênées, si bien qu'à la première étape, c'est la pénétration des molécules du liquide dans le polymère qui l'emporte, c'est-à-dire qu'il se produit un gonflement (nous en avons déjà parlé en étudiant la plastification des polymères au § 239).

Il est évident que l'aptitude de chaque polymère au gonflement et à la dissolution diffère suivant les divers solvants.

Le gonflement d'un polymère est généralement accompagné d'un dégagement de chaleur; de plus, l'effet thermique du processus est le plus important pendant l'absorption des premières portions du solvant par le polymère. Ainsi, l'absorption des premières portions d'eau par la gélatine donne lieu à un dégagement de chaleur égal à 228 cal par gramme d'eau.

Le gonflement d'un polymère entraîne une augmentation de son volume, qui peut atteindre jusqu'à 1000-1500%. Du point de vue quantitatif, ce processus est caractérisé par le degré de gonflement:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

où m_0 est le poids du polymère avant le gonflement;
m son poids après le gonflement.

Quelquefois, on caractérise le gonflement par l'augmentation relative du volume de l'échantillon.

Tout comme dans le cas des solutions ordinaires, l'aptitude à se dissoudre est conditionnée en premier lieu par l'agitation thermique des particules (§ 125). La croissance de l'entropie, qui a lieu lors d'une dissolution, est, du point de vue thermodynamique, le facteur le plus général favorisant le processus de dissolution. Le rôle fondamental revient non pas au déplacement de toute la macromolécule du polymère, mais à celui des divers maillons de la chaîne. Dans les systèmes dont les molécules du liquide (du solvant) interagissent énergiquement avec les maillons des macromolécules du polymère, l'effet énergétique de cette interaction facilite, lui aussi, le processus de dissolution. Par contre, celui-ci est pour l'essentiel contrecarré par l'effort fourni pour écarter les maillons adjacents des macromolécules et vaincre l'attraction mutuelle des molécules du solvant.

Lorsque les molécules de deux espèces ne comprennent pas de groupes polaires et ne développent pas de fortes liaisons comme les liaisons hydrogène (dissolution du caoutchouc dans le benzène ou, plus généralement, d'un hydrocarbure dans un autre hydrocarbure), l'interaction entre particules résulte de forces de dispersion relativement faibles (§ 27*). Ces forces peuvent être surmontées par l'agitation thermique des molécules du solvant et des maillons des chaînes du polymère dès la température ambiante. Aussi le gonflement progressif du polymère ne rencontre, dans ces cas, aucune limite (*gonflement illimité*).

A mesure que la proportion du solvant augmente, la plastification du polymère se poursuit; elle s'accompagne d'une baisse de son point de fluidité et de son point de vitrification; la vitesse des phénomènes de relaxation s'accroît. Le polymère devient fluide et se dissout peu à peu dans le solvant donné. Lorsqu'on ajoute du solvant, la concentration s'en trouve abaissée et l'on obtient une solution diluée.

L'addition du solvant dans le polymère influe sur ses propriétés de façon semblable, dans une certaine mesure, à l'effet de l'élévation de la température. Le polymère qui se trouvait à l'origine dans un état vitreux passe progressivement à un état de haute élasticité (polymère gonflé) puis, si on continue à ajouter du solvant, à l'état visqueux (solution).

Cependant, on rencontre plus souvent des systèmes dans lesquels des liaisons interchaînes sont plus solides (il s'agit dans la plupart des cas des liaisons hydrogène). L'agitation thermique correspondant à la température ambiante ne parvient plus à les rompre aussi aisément. La dissolution est facilitée si les molécules du solvant peuvent former, avec les macromolécules du polymère, des liaisons semblables ou encore plus solides. La solvatation des macromolécules joue un grand rôle dans les processus de gonflement et de dissolution, tout

aussi bien pour ce cas que pour les interactions plus faibles. Mais si cette interaction ne se produit pas ou si son intensité est insuffisante, le gonflement possible dans les conditions données se trouve limité et le polymère gonflé peut être dans un état d'équilibre dynamique avec le solvant considéré (*gonflement limité*). Ainsi, la gélatine gonfle de façon limitée dans l'eau froide. (Une aptitude limitée au gonflement peut être due à d'autres causes.)

La proportion de solvant dans les polymères ayant une aptitude limitée mais importante au gonflement peut être très élevée. La propriété d'un tel produit à conserver sa forme résulte de la présence d'un réseau spatial constitué par des chaînes des polymères réunies par des liaisons relativement solides. Le produit a les propriétés d'une gelée, car le reste du squelette est rempli des molécules du solvant retenues par des liaisons bien moins solides. (Cette combinaison de liaisons solides et de liaisons faibles est, en général, caractéristique des gelées.) Ainsi, les gelées des polymères peuvent être considérées comme des produits obtenus à la suite d'un ameublissement intense de la structure du polymère solide par les molécules du solvant.

Les solutions de polymères étaient considérées auparavant comme des solutions colloïdales (sols lyophiles). Cependant, les travaux de Flory, Dobry et Karguine ont montré que ces solutions devaient être considérées comme des solutions ordinaires, en particulier lorsque les concentrations en polymère étaient peu élevées. Elles ne se distinguent des solutions ordinaires que par leur structure interne, leurs propriétés thermodynamiques et autres, effets de la grande dimension et des particularités de structure des macromolécules des polymères, ainsi que de la grande différence entre les dimensions des particules du polymère et du solvant. Cela se manifeste de façon particulièrement nette dans le cas des solutions très diluées. Les relations habituelles, qui caractérisent la pression osmotique des solutions et leurs autres propriétés en fonction de la concentration, sont applicables à ces solutions ; cependant, il convient de tenir compte des dimensions importantes des macromolécules du polymère et de la souplesse des chaînes. La mobilité des différents maillons des chaînes rend possible un grand nombre de conformations de la macromolécule. La probabilité thermodynamique du système et, partant, son entropie s'en trouvent fortement élevées.

En étudiant les substances macromoléculaires en solution, on mesure, en particulier, la pression osmotique (§ 112) et l'on exprime, en fonction de la concentration aux températures variées, par l'équation à coefficients du viriel analogue à celle qui donne le rapport entre la pression du gaz réel et sa concentration (ou son volume) à différentes températures (§ 39). Il est à noter qu'on se limite surtout à l'équation à deuxième coefficient du viriel.

Par suite de la grande taille des molécules des polymères, leurs solutions sont beaucoup plus visqueuses que les solutions des substances à petites molécules de même concentration dans le même solvant.

Les solutions de polymères sont largement utilisées comme vernis et comme colles. Elles constituent des produits intermédiaires importants dans la fabrication des fibres artificielles, des pellicules, etc.

§ 244. Conclusion. Les données expérimentales considérées dans ce chapitre montrent que les polymères ont des propriétés particulières dues à la spécificité de leur structure interne, qui les rendent fondamentalement différents des autres corps.

De nos jours, on dispose d'un grand nombre de polymères et de copolymères. En utilisant diverses charges et divers plastifiants, on peut, en influençant la structure des polymères, modifier les propriétés du matériau obtenu. Tout cela a permis d'obtenir une grande quantité de matériaux doués de propriétés très diverses qui permettent les applications les plus variées. Le choix d'un matériau pour un certain domaine d'application doit être méticuleux et rigoureux. Il doit reposer sur l'expérience et sur une connaissance profonde de la structure interne du polymère ; d'autre part, il faut déterminer la relation entre les propriétés des polymères, leur structure interne et les conditions d'utilisation. Il est arrivé qu'une mauvaise prévision des modifications possibles de ces propriétés avec la variation des conditions se soit soldée par un choix malheureux et souvent par un échec.

Il est hors de doute que l'étude des polymères nous révèlera plus pleinement les règles régissant leur structure et leurs propriétés ; on élaborera de nouvelles méthodes de fabrication de ces matériaux et le domaine de leur application n'en sera que plus étendu.

APPENDICES

39—68

I. VALEURS NUMÉRIQUES DE QUELQUES GRANDEURS *

(Principales constantes et relations entre elles)

	SI (MKSA)	CGS et unités hors systèmes
Un litre	0,001 000 028 m^3	1 000,028 cm^3
Volume du gaz parfait dans les conditions standard $V_{0°C}$	22,413 6 m^3/kilomole	22 413,6 cm^3/mole 22,4130 l/mole
Nombre d'Avogadro N_A	(6,022 52 ± 0,000 09) 10^{26} $kilomole^{-1}$	(6,022 52 ± 0,000 09) 10^{23} $mole^{-1}$
Calorie thermochimique	4,184 00 J	$4{,}184\,00 \cdot 10^7$ erg
1 électron-volt	(1,602 10 ± 0,000 02) 10^{-19} J	(1,602 10 ± 0,000 02) 10^{-12} erg
1 atm (phys.)	101 325 N/m^2	1 013 250 $dyne/cm^2$ 760 mm Hg
1 bar	$1 \cdot 10^5$ N/m^2	$1 \cdot 10^6$ $dyne/cm^2$
1 torr		1 mm Hg
Constante universelle des gaz R	(8,314 34±0,000 35) joule/degré·mole	(8,314 34±0,000 35) 10^7 erg/degré·mole (1,98717±0,00008) $cal_{thermochim}$/degré·mole (0,082 053 9±0,000 003 5) l·atm/degré·mole (82,055 6±0,003 5) cm^3·atm/degré·mole
Constante de Boltzmann $k = \frac{R}{N_A}$	(1,380 54±0,000 06) 10^{-23} joule/degré	(1,380 54 ± 0,000 06) 10^{-16} erg/degré
Constante de Planck h	(6,625 59 ± 0,000 16) 10^{-34} joule·s	(6,625 59 ± 0,000 16) 10^{-27} erg·s
Charge de l'électron e	(1,602 10 ± 0,000 02) 10^{-19} coulomb	(1,602 10 ± 0,000 02) 10^{-20} u.e.m. (4,802 98 ± 0,000 07) 10^{-10} u.e.s.

	SI (MKSA)	CGS et unités hors systèmes
Nombre de Faraday F	$(96\,487{,}0 \pm 0{,}5)\ 10^{3}$ coulomb/Eq-kg	$(96\,487{,}0 \pm 0{,}5)$ coulomb/Eq-g
Masse de l'électron au repos m_e	$(9{,}109\,08 \pm 0{,}000\,13)\ 10^{-31}$ kg	$(9{,}109\,08 \pm 0{,}000\,13)\ 10^{-28}$ g
Masse du proton au repos m_p	$(1{,}672\,52 \pm 0{,}000\,03)\ 10^{-27}$ kg	$(1{,}672\,52 \pm 0{,}000\,03)\ 10^{-24}$ g
Masse du neutron au repos m_n	$(1{,}674\,82 \pm 0{,}000\,03)\ 10^{-27}$ kg	$(1{,}674\,82 \pm 0{,}000\,03)\ 10^{-24}$ g
Unité de l'échelle des masses atomiques et moléculaires m_u	$(1{,}660\,43 \pm 0{,}000\,02)\ 10^{-27}$ kg	$(1{,}660\,43 \pm 0{,}000\,02)\ 10^{-24}$ g
Rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène (distance du centre du noyau à celui de l'électron) r_1	$(5{,}291\,67 \pm 0{,}000\,02)\ 10^{-11}$ m	$(5{,}291\,67 \pm 0{,}000\,02)\ 10^{-9}$ cm
Rayon de l'électron $r_e = e^2/m_e c^2$	$(2{,}817\,77 \pm 0{,}000\,04)\ 10^{-15}$ m	$(2{,}817\,77 \pm 0{,}000\,04)\ 10^{-13}$ cm
Vitesse de la lumière dans le vide c	$(2{,}997\,925 \pm 0{,}000\,001)\ 10^{8}$ m/s	$(2{,}997\,925 \pm 0{,}000\,001)\ 10^{10}$ cm/s

Pour toutes les grandeurs se rapportant à l'échelle des masses atomiques, on a indiqué les valeurs relatives à l'échelle unique basée sur $^{12}C = 12$ (§ 13). Les joules, les ampères et les volts sont absolus, les calories thermochimiques.

* Pour l'essentiel d'après E. R. Cohen et J.W.M. Du Mond, Rev. of Moderne Physics, 37, 537, 1965.

II. RELATIONS ENTRE QUELQUES UNITÉS ÉNERGÉTIQUES *

Unité de mesure	joule/mole	cal/mole	$cm^3 \cdot atm/mole$	eV/molécule
joule/mole	1	0,239 005 7	9,869 23	$1,036\,409 \cdot 10^{-5}$
$cal_{thermochim}$/mole	4,184 00	1	$4,129\,29 \cdot 10$	$4,336\,34 \cdot 10^{-5}$
$cm^3 \cdot atm/mole$	0,101 325 0	$2,421\,73 \cdot 10^{-2}$	1	$1,050\,141 \cdot 10^{-6}$
kWh/mole	$3,600\,00 \cdot 10^{6}$	$8,604\,21 \cdot 10^{5}$	$3,552\,92 \cdot 10^{7}$	37,310 7
eV/molécule	96 487,0	23 060,9	$9,522\,52 \cdot 10^{5}$	1
cm^{-1}/molécule	11,962 58	2,859 12	118,061 4	$1,239\,812 \cdot 10^{-4}$

* Pour l'essentiel selon D. D. Wagman et al. Nat. Bureau of Standards. Technical Note 270-1, Washington, 1965.

III. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES FONDAMENTALES DE QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES DANS LES CONDITIONS STANDARD

ΔH_{comb} est la chaleur de combustion [jusqu'à H_2O (l) et CO_2 (g)] à pression constante. Les autres notations sont les mêmes qu'à l'Appendice IV.

Corps		Etat	ΔH_{comb}	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}	$C_{p,\ 298}$
formule	appellation						
CH_4	Méthane	g	—212,798	—17,889	—12,140	44,50	8,536
C_2H_6	Ethane	g	—372,820	—20,236	—7,860	54,85	12,585
C_6H_{14}	*n*-Hexane	l	—995,01	—47,52	—1,04	70,76	45,2
C_2H_4	Ethylène	g	—337,234	+12,496	+16,282	52,45	10,41
C_2H_2	Acétylène	g	—310,620	+54,194	+50,000	47,997	10,499
C_6H_6	Benzène	g	—789,08	+19,82	+30,85	64,457	19,54
C_6H_6	»	l	—790,98	+11,72	+29,67	41,411	32,3
CH_3OH	Alcool méthylique	l	—173,65	—57,02	—39,73	30,3	19,5
CH_3OH	» »	g	—	—47,94	—38,70	57,89	10,49
C_2H_5OH	Alcool éthylique	l	—326,66	—66,356	—41,77	38,4	26,64
C_2H_5OH	» »	g	—	—56,17	—40,27	67,64	15,63
CH_3COOH	Acide acétique	l	—208,3	—116,4	—93,8	38,2	29,5

IV. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES FONDAMENTALES DE QUELQUES SUBSTANCES MINÉRALES DANS LES CONDITIONS STANDARD

ΔH°_{298} enthalpie de formation;
ΔG°_{298} énergie de Gibbs de formation;
S°_{298} entropie;
$C_{p,\,298}$ capacité calorifique isobare.
ΔH et ΔG sont en kcal/mole, S et C_p en cal/degré·mole. L'indice «f» (formation) est omis.

Les états d'agrégation sont désignés par les lettres: g—gaz, l—liquide, c—cristal; dans certains cas, on indique la modification.

Corps	Etat	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}	$C_{p,\,298}$
C	diamant	+0,4533	+0,6930	0,568	1,4615
H_2O	g	—57,796	—54,638	45,106	8,025
H_2O	l	—68,315	—56,703	16,75	17,997
CO	g	—26,417	—32,783	47,214	6,965
CO_2	g	—94,054	—94,265	51,072	8,874
SO_2	g	—70,947	—71,741	59,298	9,530
SiO_2	quartz	—217,50	—204,53	10,00	10,634
TiO_2	rutile	—225,50	—212,28	12,01	13,20
MgO	c	—143,70	—135,98	6,44	8,91
HCl	g	—22,063	—22,778	44,645	6,96
HBr	g	—8,66	—12,73	47,463	6,964
H_2SO_4	l	—193,9	—164,6	37,49	33,18
NH_3	g	—11,04	—4,00	45,97	8,38
NaCl	c	—98,260	—91,788	17,24	12,07
KCl	c	—104,175	—97,506	19,73	12,26
NaBr	c	—86,38	—83,48	20,75	12,29
KBr	c	—93,73	—90,53	22,91	12,45
$MgCl_2$	c	—153,22	—141,40	21,48	16,99
$Mg(OH_2)_2$	c	—221,0	—199,3	15,1	18,41
Na_2CO_3	c	—270,3	—250,4	32,5	26,11
K_2CO_3	c	—273,9	—253,5	37,4	27,65
$MgCO_3$	c	—266,0	—246,02	15,7	18,07
$MgSiO_3$	c	—369,89	—349,13	16,12	19,55
$MgTiO_3$	c	—375,50	—354,37	17,80	21,92
Mg_2SiO_4	c	—520,02	—491,68	22,73	28,24
$MgTiO_4$	c	—517,00	—489,13	27,52	30,76
$MgAl_2O_4$	c	—551,20	—521,36	19,27	27,77
$MgSO_4$	c	—305,50	—278,20	21,9	23,02

V. COMPOSANTES A HAUTE TEMPÉRATURE DE L'ENTHALPIE $H°_T - H°_{298}$ (KCAL/MOLE) ET DE L'ENTROPIE $S°_T - S°_{298}$ (KCAL/DEGRÉ × ×MOLE) DANS LES ÉTATS STANDARD A 500, 1 000 ET 1 500°K*

Corps et état		$H_T^\circ - H_{298}^\circ$			$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	
	500	1 000	1 500	500	1 000	1 500
1	2	3	4	5	6	7
H_2 g**	1,406	4,944	8,668	3,598	8,494	11,508
O_2 g**	1,455	5,427	9,706	3,718	9,188	12,652
Cl_2 g**	1,698	6,115	10,624	4,339	10,448	14,103
C graphite**	0,569	2,824	5,552	1,425	4,485	6,691
H_2O g	1,654	6,209	11,495	4,228	10,486	14,753
CO g	1,417	5,183	9,285	3,627	8,814	12,134
CO_2 g	1,987	7,984	14,750	5,050	13,272	18,745
SO_2 g	2,093	8,229	14,915	5,33	13,76	19,17
TiO_2 rutile	3,045	11,659	20,720	7,73	19,62	26,95
MgO c	2,031	7,888	14,141	5,16	13,22	18,29
HCl g	1,408	5,030	8,965	3,607	8,605	11,788
HBr g	1,410	5,071	9,064	3,61	8,66	11,89
$MgSiO_3$ c	4,504	17,936	32,962	11,07	29,88	42,03
$MgTiO_3$ c	5,090	19,812	35,790	12,92	33,19	46,12
Mg_2SiO_4 c	6,589	26,092	47,812	16,71	43,52	61,08
Mg_2TiO_4 c	7,014	27,507	50,595	17,82	45,98	64,64
$MgAl_2O_4$ c	6,619	26,441	48,515	16,77	44,01	61,86
CH_4 g	1,960	9,125	18,679	4,963	14,651	22,350
C_2H_4 g	2,593	12,444	24,581	6,54	19,62	29,57
C_2H_2 g	2,418	9,852	18,453	6,14	16,31	23,33
CHOH g	2,48	11,57	—	6,27	18,58	—
C_2H_5OH g	3,91	18,38	—	9,80	29,46	—

* Les valeurs citées caractérisent la variation de la grandeur en fonction de la température. En réalité, la précision ne correspond pas au nombre de chiffres. Les écarts entre les données de différents auteurs portent au-delà du dernier chiffre.

** S_{298}° est égale à 31,208 cal/degré·mole pour H_2 à l'état gazeux, à 49,004 cal/degré·mole pour O_2 gazeux, à 59,298 cal/degré·mole pour Cl_2 gazeux et à 1,359 cal/degré·mole pour le graphite.

A

E

H

I

N

T

